

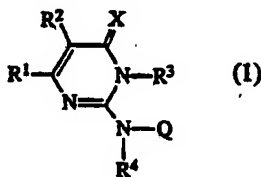


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C07D 239/46, 239/47	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/21162 (43) 国際公開日 1993年10月28日 (28.10.1993)											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00482</p> <p>(22) 国際出願日 1993年4月15日 (15. 04. 93)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平4/95441</td> <td>1992年4月15日 (15. 04. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/222657</td> <td>1992年8月21日 (21. 08. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/324141</td> <td>1992年12月3日 (03. 12. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平5/60386</td> <td>1993年3月19日 (19. 03. 93)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田町3丁目7番地1 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>河村保夫 (KAWAMURA, Yasuo) [JP/JP] 佐藤 純 (SATOW, Jun) [JP/JP] 大屋栄一 (OYA, Eiichi) [JP/JP] 伊藤 肇 (ITO, Kaoru) [JP/JP] 北 浩 (KITA, Hiroshi) [JP/JP] 中田尚志 (NAKATA, Hisashi) [JP/JP] 〒274 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP) 福田康造 (FUKUDA, Kenzo) [JP/JP] 〒756 山口県小野田市大字小野田6903-1 日産化学工業株式会社内 小野田工場内 Yamaguchi, (JP)</p>	特願平4/95441	1992年4月15日 (15. 04. 92)	JP	特願平4/222657	1992年8月21日 (21. 08. 92)	JP	特願平4/324141	1992年12月3日 (03. 12. 92)	JP	特願平5/60386	1993年3月19日 (19. 03. 93)	JP	<p>純巻 勲 (NAWAMAKI, Tsutomu) [JP/JP] 服井清一 (FUJII, Seiichi) [JP/JP] 渡辺重臣 (WATANABE, Shigeomi) [JP/JP] 石川公広 (ISHIKAWA, Kimihiro) [JP/JP] 伊藤 祥一 (ITO, Yoichi) [JP/JP] 〒349-02 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会社 生物科学研究所内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime) 〒107 東京都港区赤坂2丁目10番8号 第一信和ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), BG, BR, CA, CH (欧州特許), CZ, DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FI, FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), HU, IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), NO, NZ, PL, PT (欧州特許), RO, RU, SE (欧州特許), SK, UA, US, VN.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平4/95441	1992年4月15日 (15. 04. 92)	JP											
特願平4/222657	1992年8月21日 (21. 08. 92)	JP											
特願平4/324141	1992年12月3日 (03. 12. 92)	JP											
特願平5/60386	1993年3月19日 (19. 03. 93)	JP											

(54) Title : 2-ARYLAMINOPYRIMIDINONE DERIVATIVE, AND HERBICIDE AND PLANT GROWTH REGULATOR

(54) 発明の名称 2-アリアルアミノピリミジノン誘導体および除草剤、植物生長調節剤



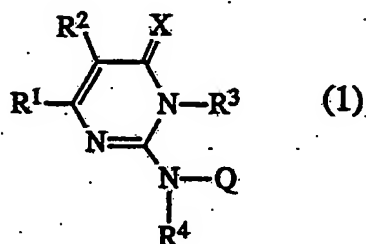
(57) Abstract

A 2-arylaminopyrimidinone derivative represented by general formula (I), and a herbicide and a plant growth regulator containing the same, wherein Q represents any of various aromatic and heterocyclic rings. This compound can be safely used for leading crops and has a high herbicidal effect on various weeds at a low dose and also the effect of plant growth regulation.

Japanese -
Only Printed
Pages with
figures on
them
→
DP11-5004-5013
sub-formulary

(57) 要約

式(1)で表される2-アリールアミノピリミジノン誘導体及びそれを含有する除草剤、植物生長調節剤。



(式中、Qは各種芳香環または複素環を表す。)

この化合物は主要作物に安全に使用でき、多くの雑草に対して低薬量で高い除草作用を示す。また、植物生長調節作用を示す。

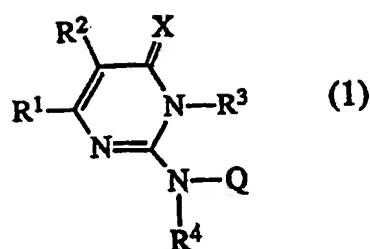
情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

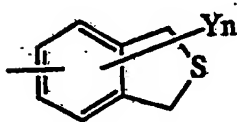
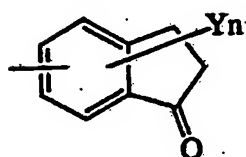
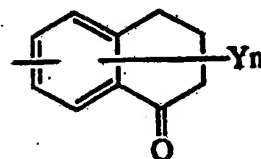
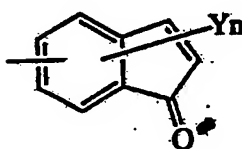
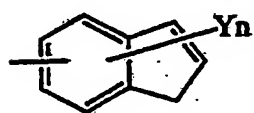
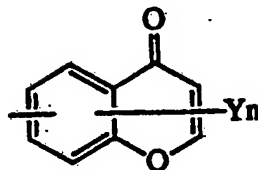
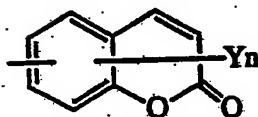
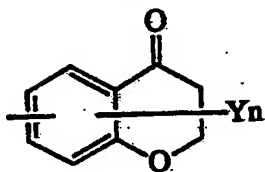
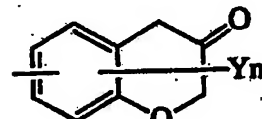
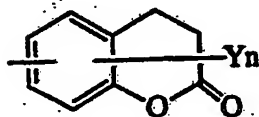
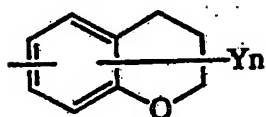
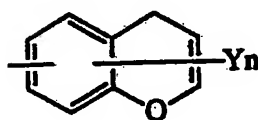
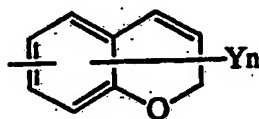
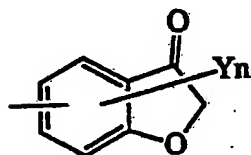
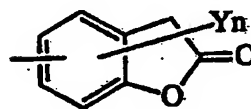
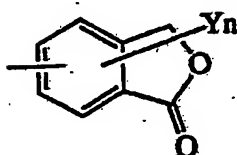
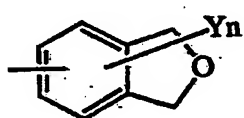
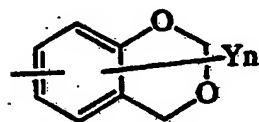
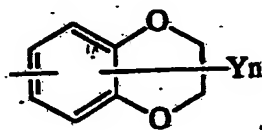
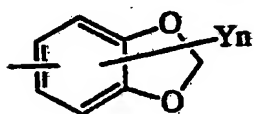
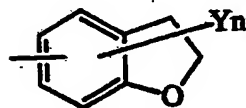
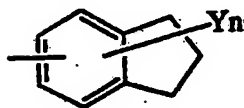
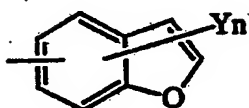
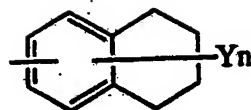
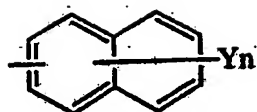
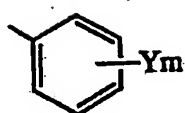
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロヴァキア
CZ チェコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KM コモロ
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

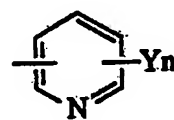
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ベトナム

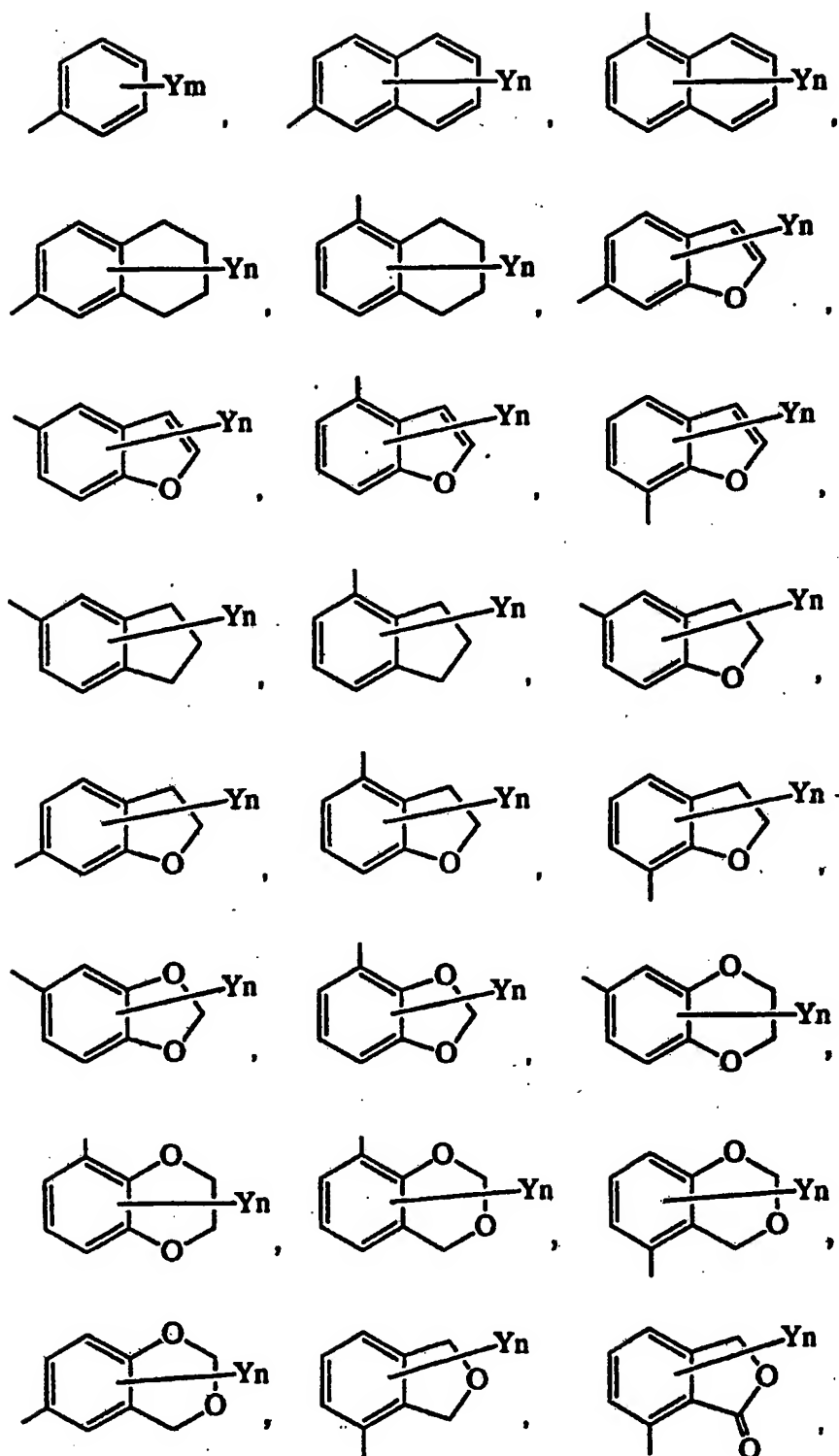


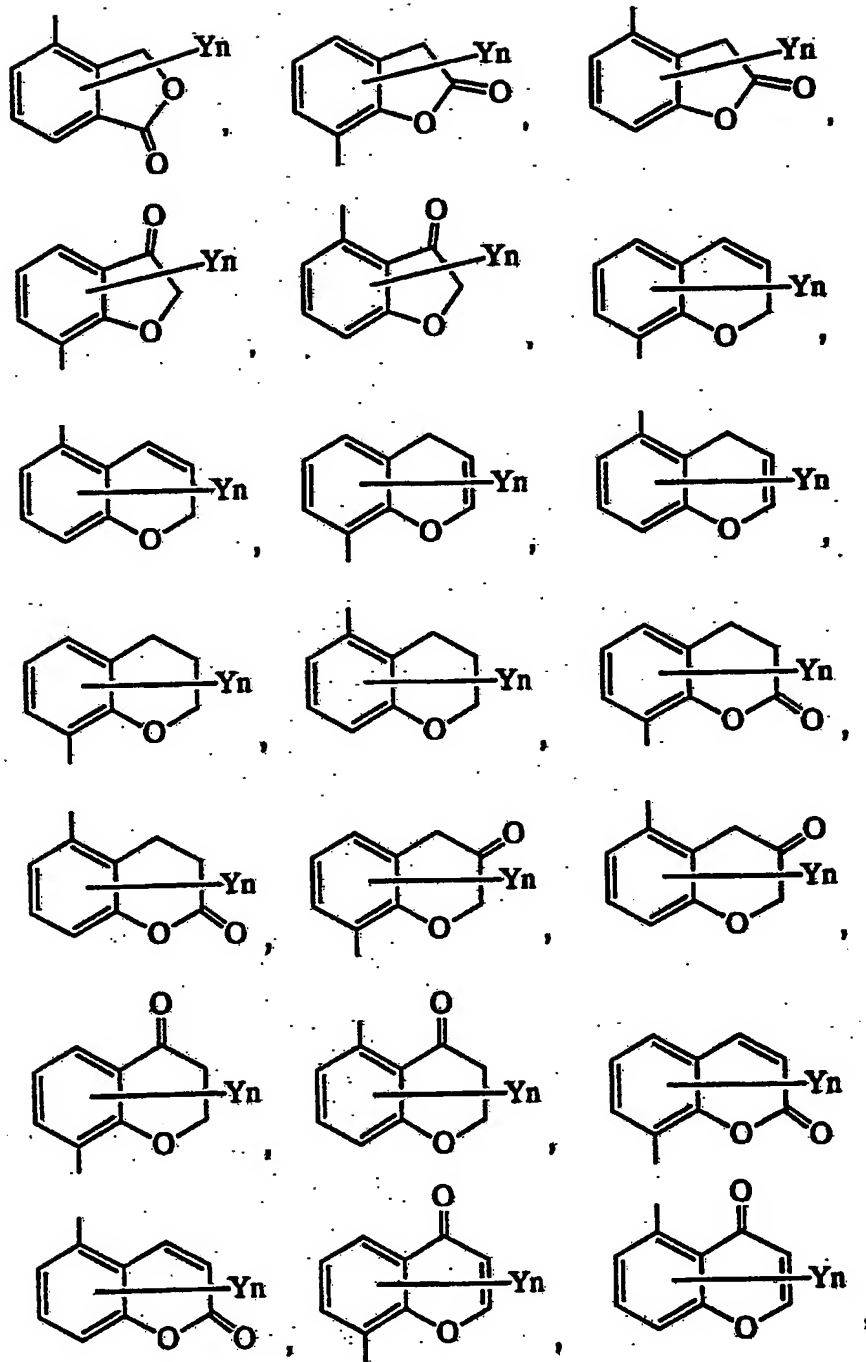
〔式中、R¹ はC₁～C₄ ハロアルキル基、C₂～C₆ アルキル基、C₃～C₇ シクロアルキル基、C₂～C₆ アルケニル基、C₁～C₆ ハロアルキルオキシ基、C₁～C₆ アルコキシ基、C₃～C₇ シクロアルキルオキシ基、C₃～C₆ アルケニルオキシ基、C₁～C₆ ハロアルキルチオ基、C₁～C₆ アルキルチオ基、C₃～C₇ シクロアルキルチオ基、C₃～C₆ アルケニルチオ基、C₁～C₆ ハロアルキルスルフィニル基、C₁～C₆ アルキルスルフィニル基、C₃～C₇ シクロアルキルスルフィニル基、C₃～C₆ アルケニルスルフィニル基、C₁～C₆ ハロアルキルスルホニル基、C₁～C₆ アルキルスルホニル基、C₃～C₇ シクロアルキルスルホニル基、C₃～C₆ アルケニルスルホニル基、C₁～C₄ アルコキシ(C₁～C₄) アルキル基、C₁～C₄ アルキルチオ(C₁～C₄) アルキル基、C₁～C₄ アルコキシ(C₁～C₄) アルコキシ基、C₁～C₄ アルキルスルフィニル(C₁～C₄) アルキル基、C₁～C₄ アルキルスルホニル(C₁～C₄) アルキル基、C₁～C₄ アルキルアミノ(C₁～C₄) アルキル基、C₃～C₇ シクロアルキル(C₁～C₄) アルキル基、ジメチルアミノ(C₁～C₄) アルキル基、ジエチルアミノ(C₁～C₄) アルキル基またはハロゲン原子を表し、R² は水素原子、ハロゲン原子、C₁～

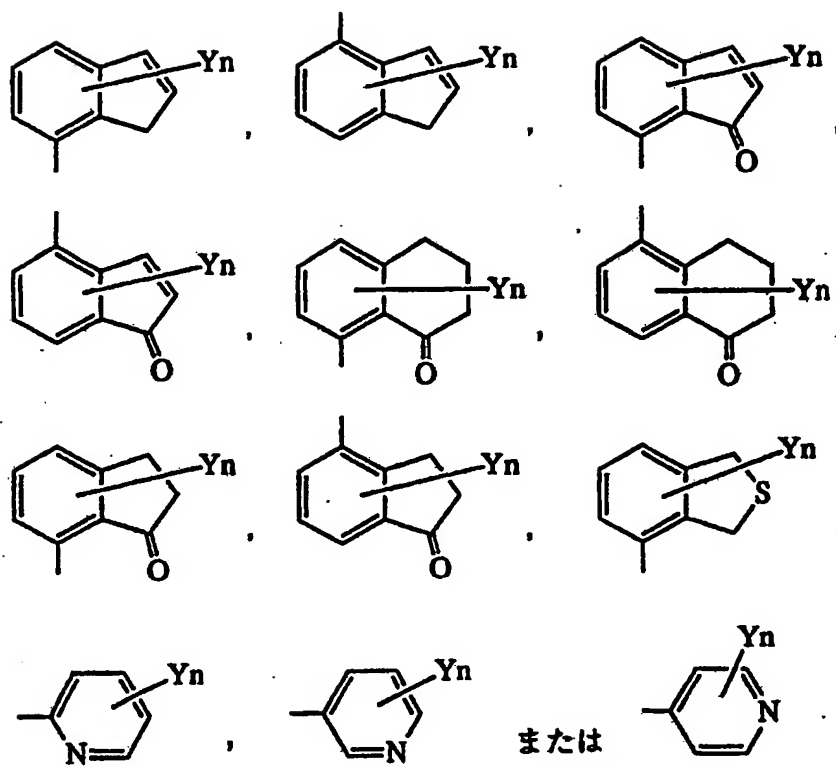


または



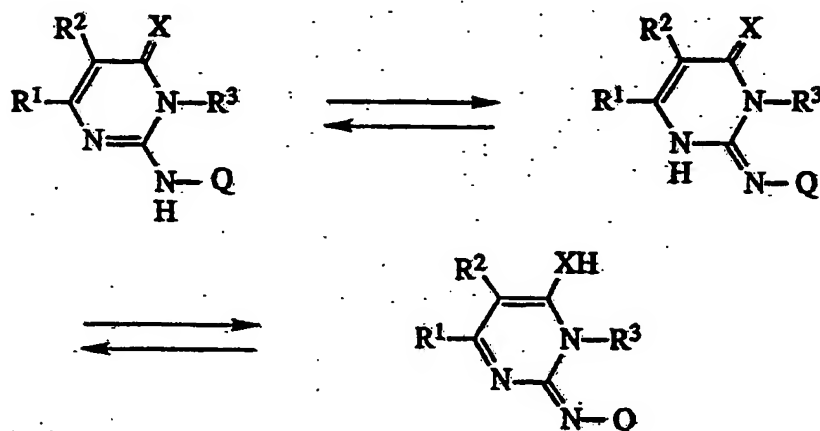




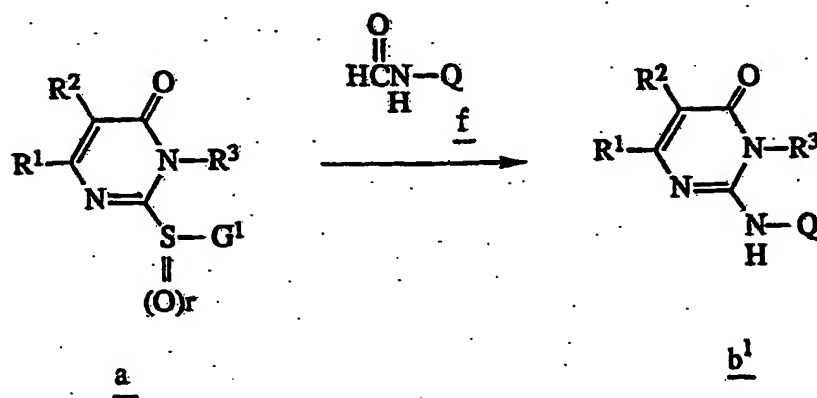


があげられ、その置換基 Y としては弗素原子、塩素原子、臭素原子、
 沃素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-
 プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、
 t e r t-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ
 基、i s o-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i s o-ブトキシ
 基、s e c-ブトキシ基、t e r t-ブトキシ基、メトキシメチル
 基、2-メトキシエチル基、エトキシメチル基、2-エトキシエチ
 ル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリ
 クロロメチル基、トリフルオロメチル基、1-クロロエチル基、
 2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、トリフルオロメトキ
 シ基、ジフルオロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、3-クロロ

なお、式(1)で表される本発明化合物は、 R^4 が水素原子の場合、次に示すように互変異性体をとることが可能であり、本発明化合物は、 R^4 が水素原子の場合、これらすべての形態を含むものである。



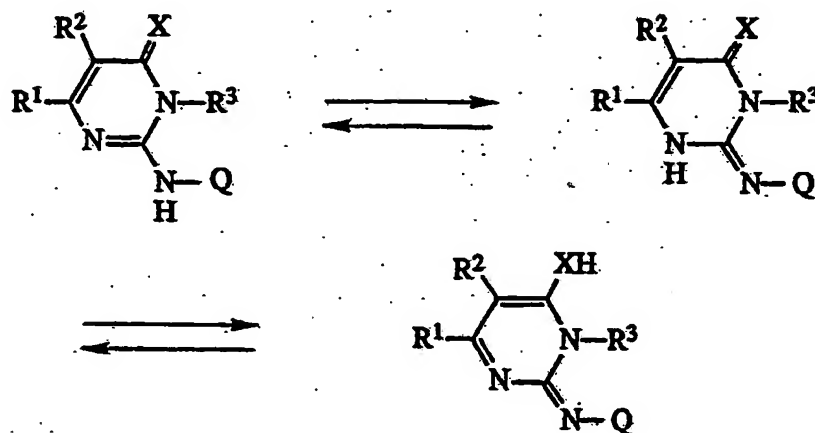
本発明化合物の合成に関しては例えば次のスキーム1～5に示す方法で合成することができる。(スキーム1～5の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X および Q は前記と同様の意味を表し、 G^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはベンジル基を表し、 r は0、1または2を表す。)



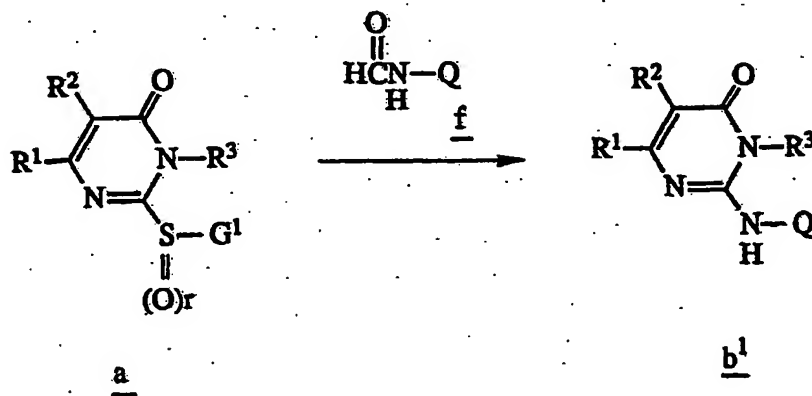
スキーム1

(1) スキーム1は2-メルカプトピリミジン誘導体 a にホルムア

なお、式(1)で表される本発明化合物は、 R^4 が水素原子の場合、次に示すように互変異性体をとることが可能であり、本発明化合物は、 R^4 が水素原子の場合、これらすべての形態を含むものである。



本発明化合物の合成に関しては例えば次のスキーム1～5に示す方法で合成することができる。(スキーム1～5の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X および Q は前記と同様の意味を表し、 G^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはベンジル基を表し、 r は0、1または2を表す。)



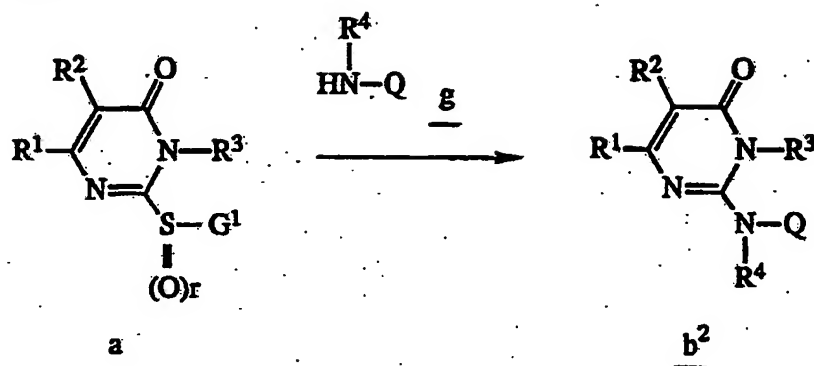
スキーム1

(1) スキーム1は2-メルカプトピリミジン誘導体 a にホルムア

る。

反応温度は通常 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温から反応混合物の還流温度で行われる。

反応時間は通常10分から96時間、好ましくは30分から48時間を要する。



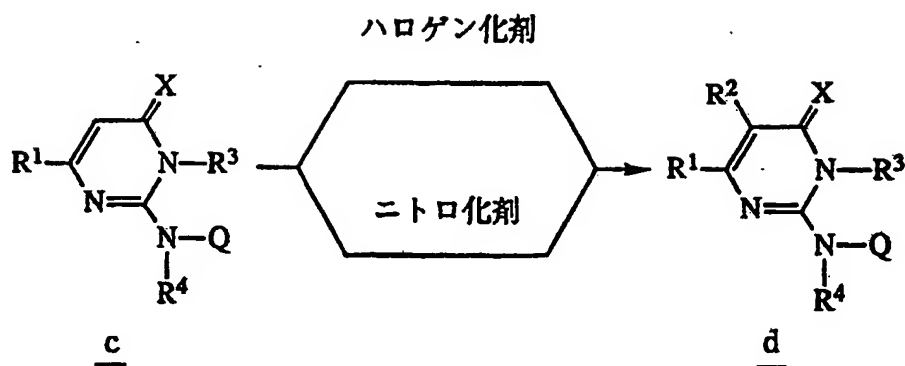
(但し、 R^4 は水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ アルケニル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ アルキニル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ ($\text{C}_1\sim\text{C}_4$) アルキル基または置換されていてもよいベンジル基を表す。)

スキーム2

(2) スキーム2は2-メルカプトピリミジン誘導体 **a** に芳香族アミン類 **g** を反応させて2-アリアルアミノピリミジノン誘導体 **b²** を製造する方法を表す。通常 **a** に対して **g** 0.8当量から大過剰、好ましくは1.0～1.0当量を使用する。反応は通常無溶媒で行われるがスキーム1であげた溶媒および塩基を用いることもできる。

反応温度は $-10\sim 250^{\circ}\text{C}$ で好ましくは室温から反応混合物の還流温度で行なわれる。

反応時間は通常5分から72時間を、好ましくは10分から48時間を要する。



(但し、 R^2 はハロゲン原子またはニトロ基を表し、 R^4 は水素原子または $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。)

スキーム 3

(3) スキーム 3 は 2-アリアルアミノピリミジノン誘導体 c の 5-位をハロゲン化もしくはニトロ化する方法を表す。通常 c に対してハロゲン化剤もしくはニトロ化剤 0.5～5.0 当量、好ましくは 0.8～1.5 当量を使用する。

ハロゲン化剤としては例えば弗素、塩素、臭素、沃素、スルフリルクロライドなどがあげられ、ニトロ化剤としては例えば硝酸、硝酸銅、硝酸イソアミル、窒素酸化物などがあげられる。

ハロゲン化は通常溶媒を必要とし、溶媒としてヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の



スキーム 4

(4) スキーム 4 は 2-アリールアミノピリミジノン誘導体 b^2 に硫磺化剤を反応させ 2-アリールアミノピリミジン 4-チオン誘導体 e を製造する方法を表す。

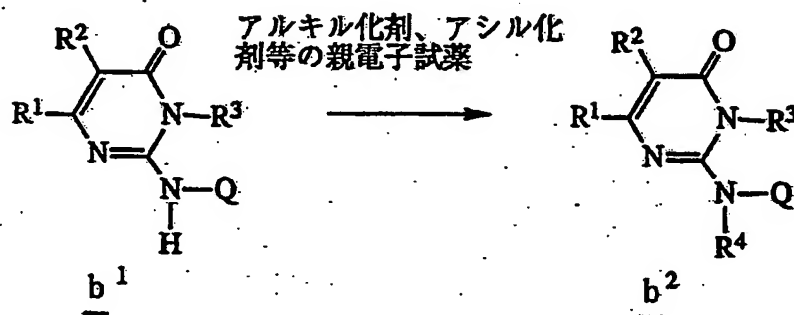
通常 b に対して硫磺化剤 0.5～20 当量、好ましくは 0.8～10 当量を使用する。硫磺化剤としては五硫化リン、[2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジフオスフェタン-2,4-ジスルフィド] (ローソンズ (Lawesson's) 試薬) などがあげられる。

反応は無溶媒でも進行するが、通常溶媒を使用することによって促進される。溶媒としてヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ピリジン、N,N-ジエチルアニリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の酸アミド

類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物、およびこれらの混合物があげられ、好ましくは上記の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類、第三級アミン類、含硫黄化合物およびこれらの混合物があげられる。

反応温度は通常 0～200℃、好ましくは室温から反応混合物の還流温度で行なわれる。

反応時間は通常 5 分から 72 時間、好ましくは 10 分から 48 時間を要する。

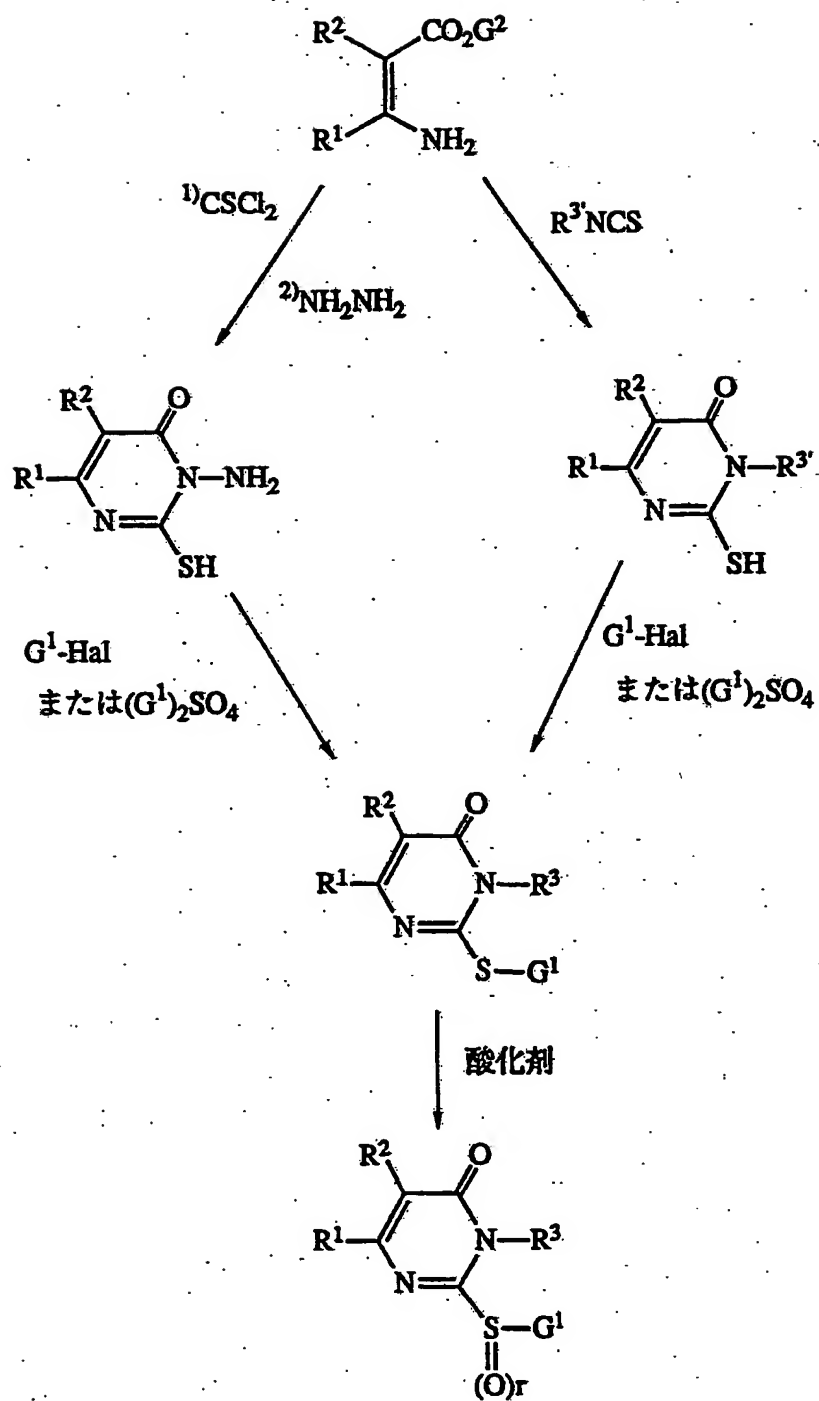


スキーム 5

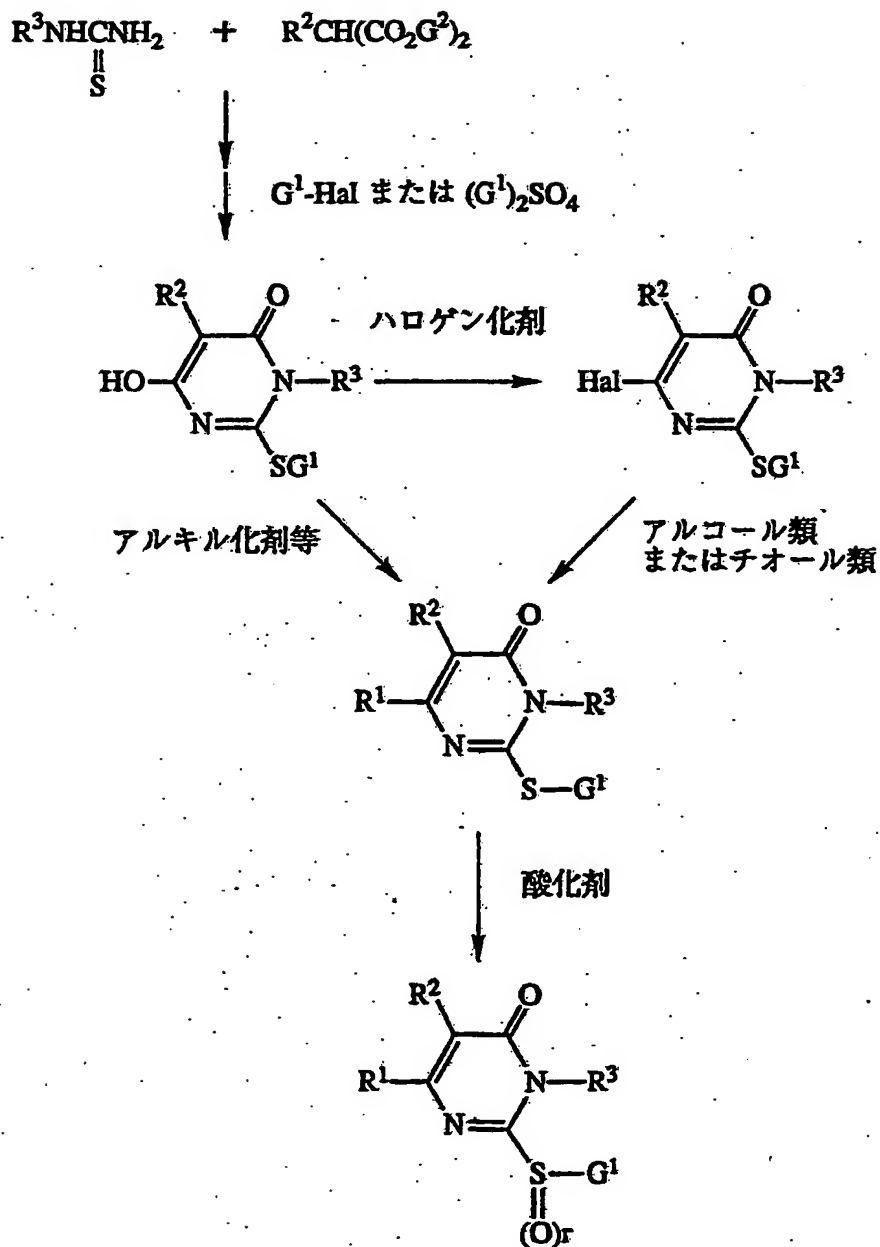
(5) スキーム 5 は 2-アリールアミノピリミジノン誘導体 b^1 にアルキル化剤、アシル化剤、イソシアネート類等親電子試剤を反応させ 2-アリールアミノ基の窒素原子に R^4 を置換する方法を表す。通常 b^1 に対して親電子試剤 0.5～10 当量、好ましくは 0.8～5 当量を使用する。

親電子試剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の硫酸アルキル類、塩化メチル、臭化メチル、沃化メチル、塩化エチル、臭化エチル、沃化エチル、沃化イソプロピル、臭化ノルマルブ

反応式 a

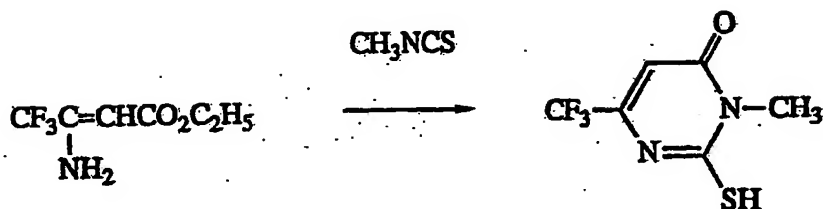


a



メチル-4(3H)-ピリミジノンの合成

① 2-メルカプト-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノンの合成

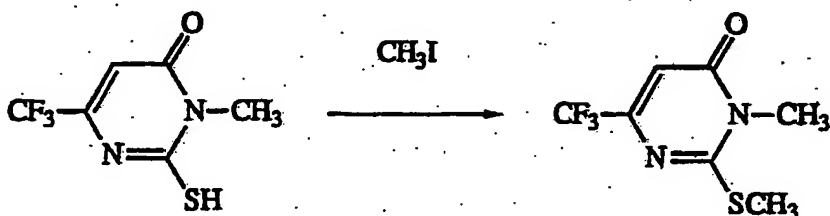


4, 4, 4-トリフルオロ-3-アミノクロトン酸エチル 14 g (0.076 mol) を、N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、55%水素化ナトリウム 3.3 g を加えた。

5℃以下で、その溶液中に、メチルチオイソシアネート 5 g (0.068 mol) を滴下した後、室温で一晩反応させた。

反応終了後、N, N-ジメチルホルムアミドを減圧下で除去した後、その残留物を水に溶解させた。その水溶液を塩酸で酸性にし、析出した結晶をろ過、水洗後、乾燥させて2-メルカプト-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 12.9 g (収率81%)を得た。

② 3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノンの合成



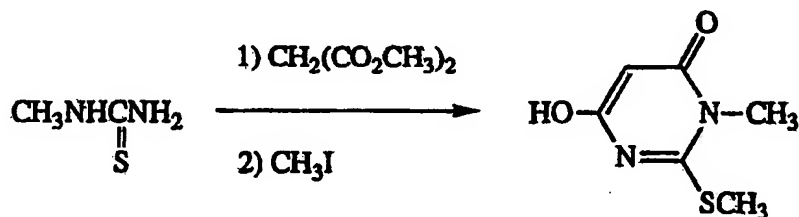
2-メルカプト-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 10 g (0.048 mol) を N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、炭酸カリウム 7.24 g を加えた。

5℃以下で、その溶液中にヨウ化メチル 7.43 g (0.052 mol) を滴下した後、室温で一晩反応させた。

反応終了後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧下で除去した後、その残留物を酢酸エチルに溶解させた。その酢酸エチル溶液を水そして飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で除去し白色結晶を得た。その結晶をヘキサン洗浄することにより、目的化合物 3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 7.8 g (収率 73%) を得た。

〔参考例 2〕 6-メトキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノンの合成

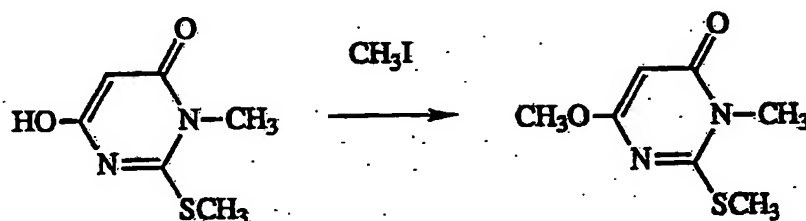
① 6-ヒドロキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノンの合成



メタノール 250 ml 中に、金属ナトリウム 13.1 g を溶解させた。そのメタノール溶液中に N-メチルチオウレア 25 g

(0.28 mol) としてマロン酸ジメチル 38.5 g (0.29 mol) を加えた後、還流下で3時間反応させた。その後、10℃以下で、その溶液中にヨウ化メチル 41.3 g (0.29 mol) を滴下した後、室温で一晩反応させた。反応終了後、メタノールを減圧下で除去した後、その残留物を水に溶解させた。その水溶液を塩酸で酸性にし、析出した結晶をろ過、水洗後、乾燥させて6-ヒドロキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノン 42.4 g (収率89%) を得た。

② 6-メトキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノンの合成

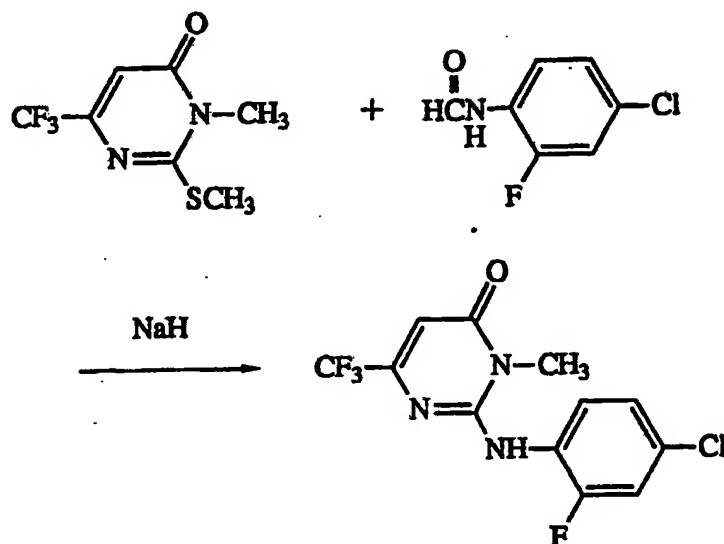


6-ヒドロキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノン 10 g (0.058 mol) を N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 4.4 g を加えた。室温にて、その溶液中にヨウ化メチル 8.7 g (0.061 mol) を滴下した後、50℃で2時間反応させた。

反応終了後、N, N-ジメチルホルムアミドを減圧下で除去した後、その残留物を酢酸エチルに溶解させた。その酢酸エチル溶液を水そして飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下で除去したところ白色結晶を得た。その結晶をジ

イソプロピルエーテルで洗浄することにより、目的化合物 6-メトキシ-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノン 5.5 g (収率 51%) を得た。

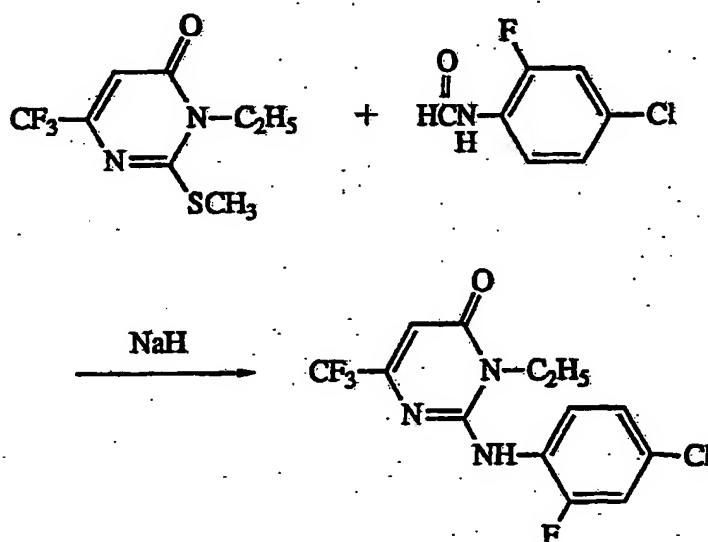
〔実施例 1〕 2-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-1) の合成



3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 1 g (4.46 mmol)、4-クロロ-2-フルオロホルムアニリド 0.73 g (4.21 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml の混合溶液中に、60%水素化ナトリウム 0.20 g を加え、5 分間 100℃ に加熱後、室温で一晩反応させた。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を水そして飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下除去し粗生成物を得た。この粗生成物をジイソプロピ

ルエーテルで結晶化、洗浄することによって、目的化合物 0.7 g (収率 49%) を白色結晶として得た。

〔実施例 2〕 2-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)アミノ-3-エチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物 A-3)の合成

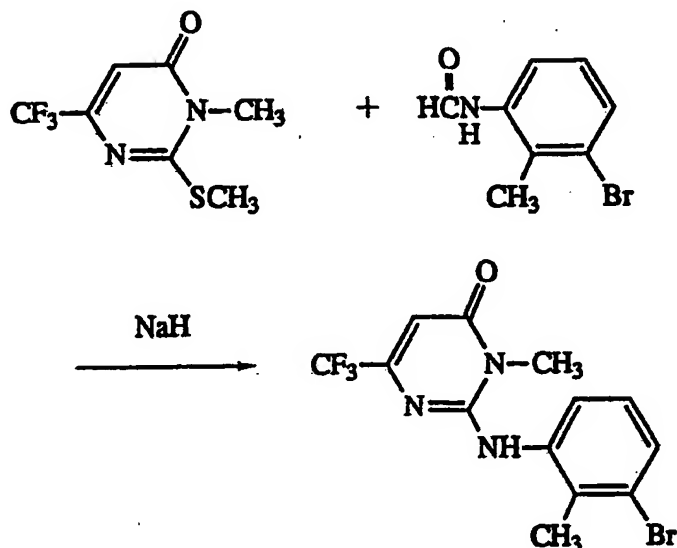


3-エチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 1 g (4.20 mmol)、4-クロロ-2-フルオロホルムアニリド 0.77 g (4.44 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml の混合溶液中に、60%水素化ナトリウム 0.21 g を加え、80℃で3時間加熱した。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を水そして飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下除去し粗生成物を得た。

この粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー(展開溶媒 n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することによって目的化合物

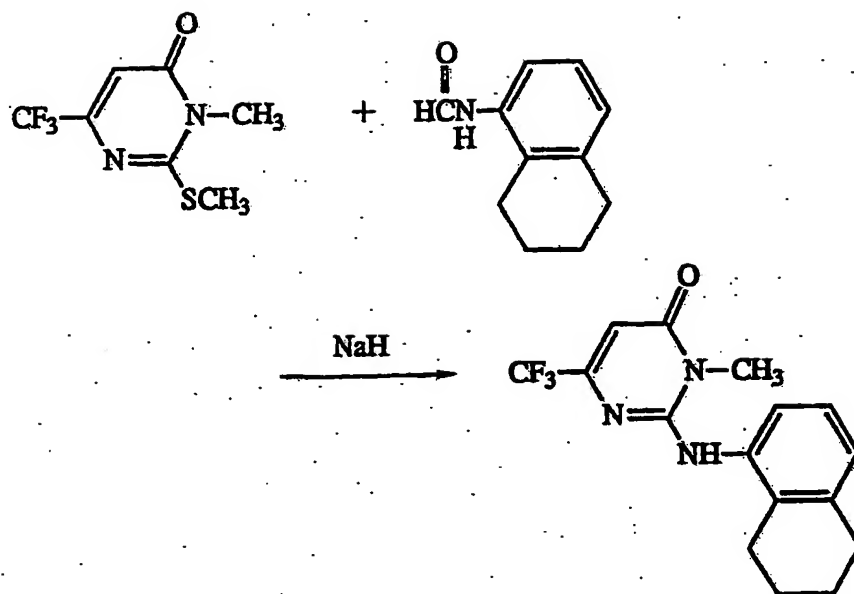
0.14 g (収率10%)を白色結晶として得た。

〔実施例3〕 2-(3-ブロモ-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-73)の合成



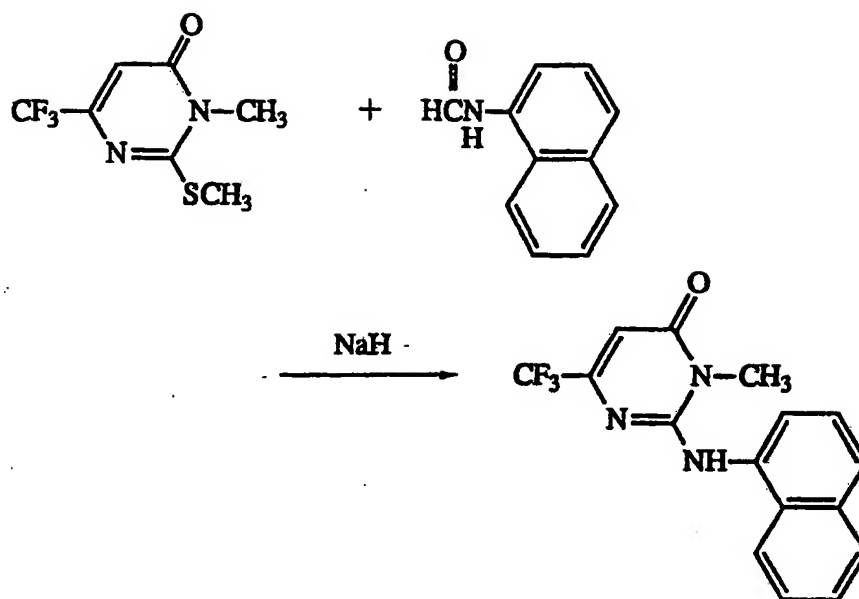
実施例1と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン0.5 g (2.23 mmol)と3-ブロモ-2-メチルホルムアニリド0.5 g (2.34 mmol)とを、60%水素化ナトリウム0.1 g存在下、N,N-ジメチルホルムアミド5 ml中で、5分間100℃で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物0.40 g (収率50%)を白色結晶として得た。

〔実施例4〕 3-メチル-2-[1-(5,6,7,8-テトラヒドロ)ナフチル]アミノ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-78)の合成



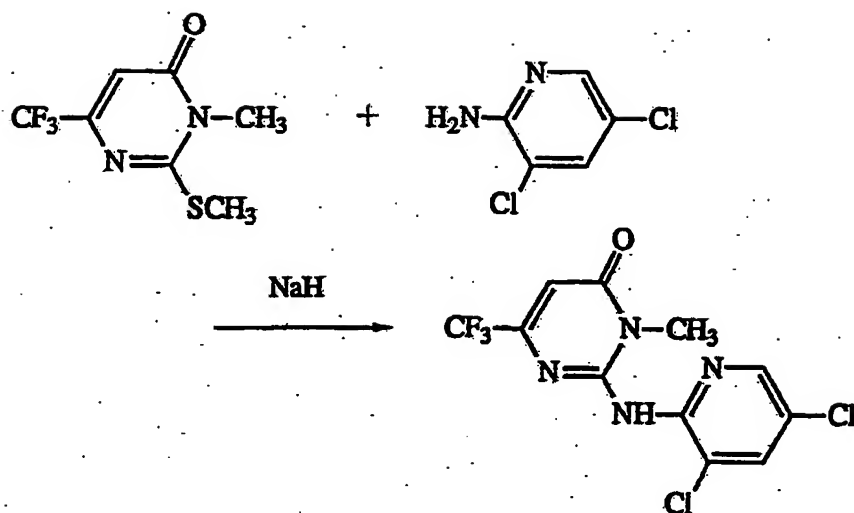
実施例 1 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 1 g と 1-ホルミルアミノ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン 0.74 g とを 60% 水素化ナトリウム 0.2 g 存在下、N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml 中で 5 分間 100℃ で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 0.46 g (収率 34%) を白色結晶として得た。

〔実施例 5〕 3-メチル-2-(1-ナフチル)アミノ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-24) の合成



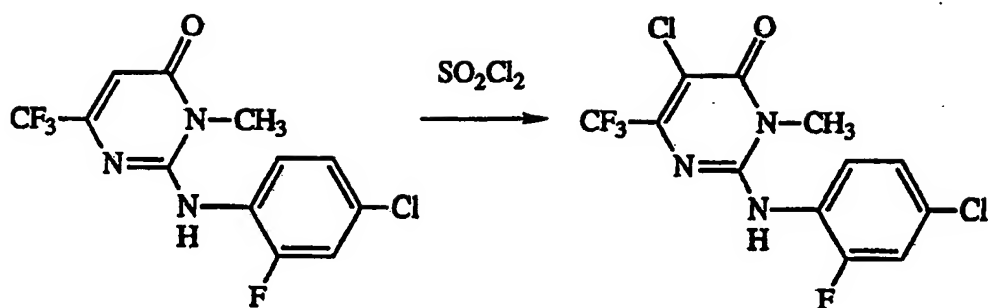
実施例 1 と同様にして 3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4 (3H)-ピリミジノン 1 g と 1-ホルミルアミノナフタレン 0.72 g とを 60% 水素化ナトリウム 0.2 g 存在下、N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml 中で 5 分間 100℃ で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 1.05 g (収率 78%) を白色結晶として得た。

〔実施例 6〕 3-メチル-2-[2-(3, 5-ジクロロ)ピリジル]アミノ-6-トリフルオロメチル-4 (3H)-ピリミジノン (化合物 A-83) の合成



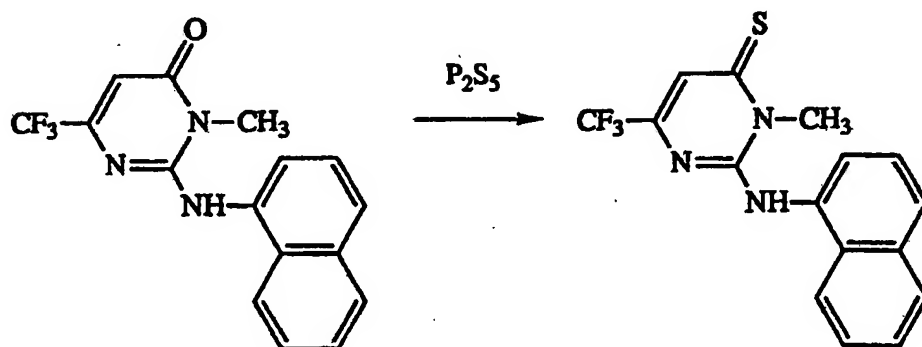
3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (2.23 mmol)、2-アミノ-3,5-ジクロロピリジン 0.38 g (2.23 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml の混合物に 60% 水素化ナトリウム 0.18 g (4.46 mmol) を加え、5 分間 70℃ に加熱後、室温で 5 時間反応させた。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出し、水洗、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧下留去することにより粗生成物を得、これをジイソプロピルエーテルで洗浄することによって目的化合物 0.33 g (収率 43%) を淡黄色結晶として得た。

〔実施例 7〕 5-クロロ-2-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-21) の合成



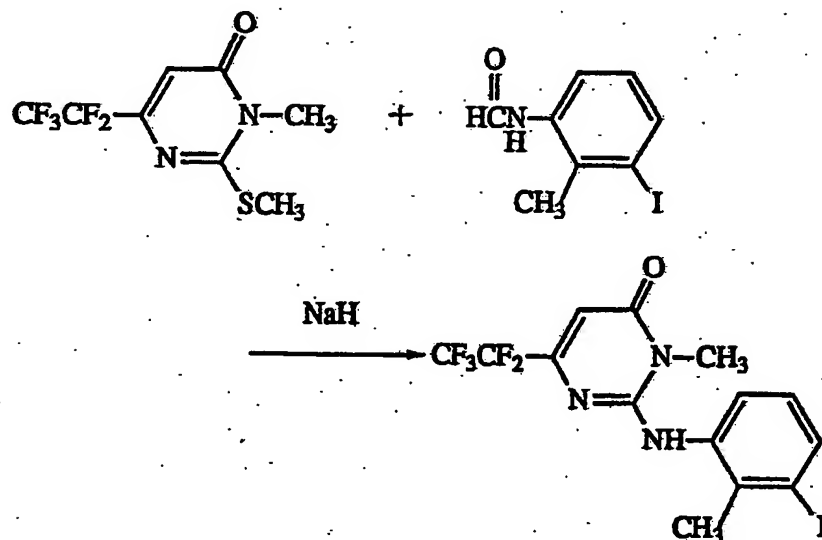
実施例 1 で合成した 2 - (4 - クロロ - 2 - フルオロフェニル)
アミノ - 3 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 4 (3 H) - ピリ
ミジノン 0.30 g (0.93 mmol) を酢酸 3 ml に溶解し、スルフ
リルクロライド 0.07 ml (0.93 mmol) を滴下して 2 時間反応
させた。氷水に反応液を注ぎ析出した結晶をろ過して粗生成物を得
た。これを分取薄層クロマトグラフィー (ヘキサン - 酢酸エチル ,
3 : 1) で精製することによって目的化合物 0.21 g (収率 70
%) を白色結晶として得た。

〔実施例 8〕 3 - メチル - 2 - (1 - ナフチル) アミノ - 6 -
トリフルオロメチル - 3 H - ピリミジン - 4 - チオン (化合物 A -
88) の合成



実施例 5 で合成した 3-メチル-2-(1-ナフチル)アミノ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 3.0 g (9.4 mmol)、ピリジン 41 ml、五硫化リン 4.2 g (18.8 mmol) の混合物を 16 時間加熱還流した。反応後、ピリジンを減圧下留去し、酢酸エチルに溶解させた。希塩酸、水、飽和食塩水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下留去し粗生成物を得た。これをジイソプロピルエーテルで洗浄することによって目的化合物 2.4 g (収率 7.7%) を黄色結晶として得た。

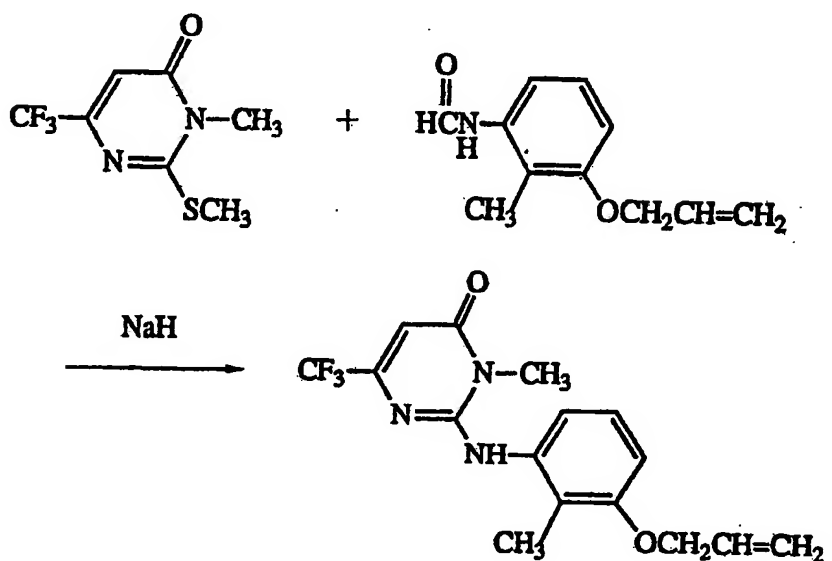
〔実施例 9〕 2-(3-ヨード-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-ペンタフルオロエチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-105) の合成



実施例 1 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-ペンタフルオロエチル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (1.82 mmol) と 3-ヨード-2-メチル-ホルムアニリド 0.39 g (1.82 mmol) とを、60%水素化ナトリウム 0.08 g 存在

下、N, N-ジメチルホルムアミド 5 ml 中で、5 分間 100℃で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 0.14 g (収率 19%) を白色結晶として得た。

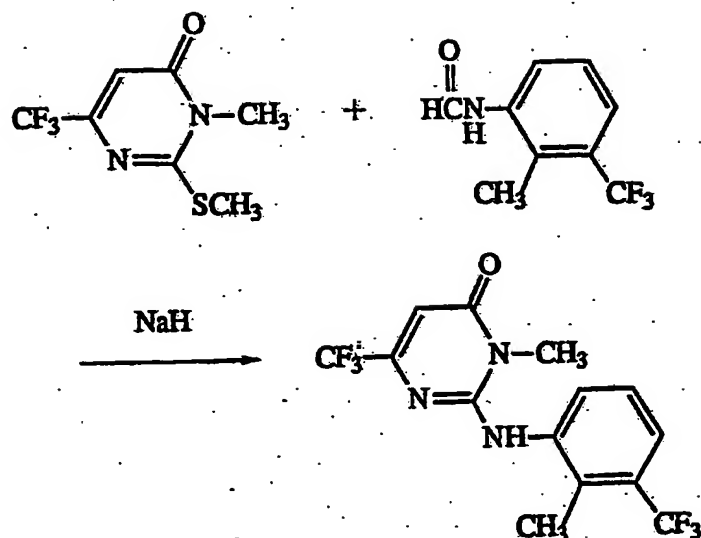
【実施例 10】 2-(3-アリルオキシ-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-119) の合成



実施例 1 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (2.23 mmol) と 3-アリルオキシ-2-メチルホルムアニリド 0.45 g (2.36 mmol) とを、60%水素化ナトリウム 0.1 g 存在下、N, N-ジメチルホルムアミド 5 ml 中で、5 分間 100℃で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 0.48 g (収率 63%) を白色結晶として得た。

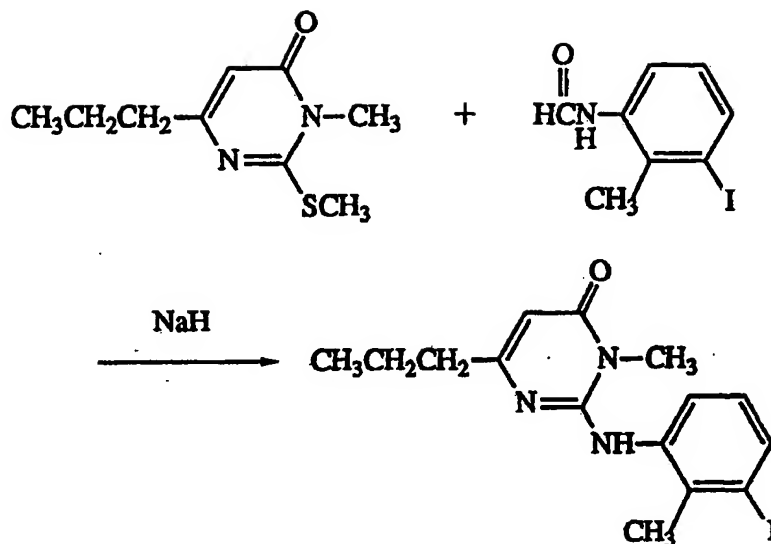
【実施例 11】 3-メチル-2-(2-メチル-3-トリフルオロメチルフェニル)アミノ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-120) の合成

H) -ピリミジノン (化合物 A-121) の合成



実施例 1 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (2.23 mmol) と 2-メチル-3-トリフルオロメチルホルムアニリド 0.48 g (2.36 mmol) とを、60%水素化ナトリウム 0.1 g 存在下、N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 中で、5 分間 100℃で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 0.32 g (収率 41%) を白色結晶として得た。

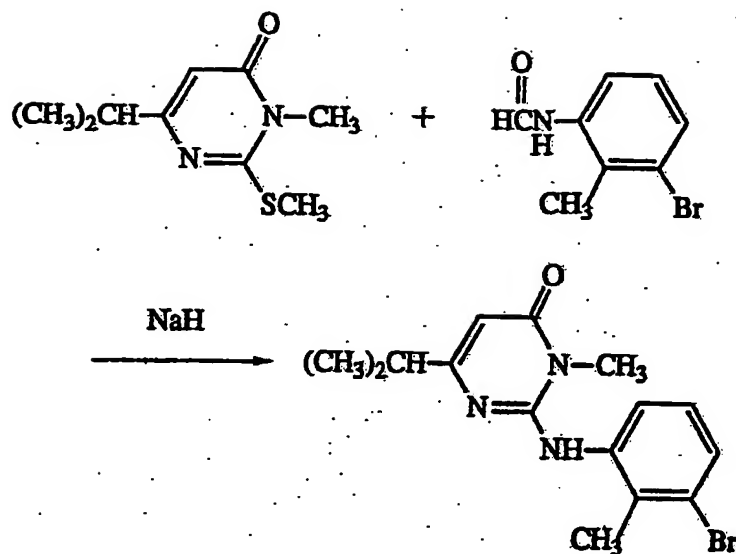
〔実施例 12〕 2-(3-ヨード-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-プロピル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-124) の合成



3-ヨード-2-メチルホルムアニリド 0.69 g (2.64 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 溶液中に、60%水素化ナトリウム 0.12 g、さらに 3-メチル-2-メチルチオ-6-プロピル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (2.53 mmol) を加え、80℃で6時間反応させた。

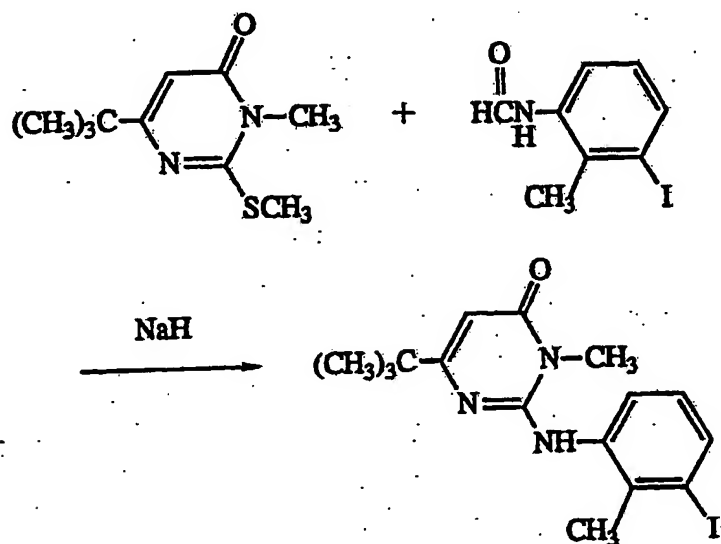
反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を水として飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下除去し粗生成物を得た。この粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー（展開溶媒 n-ヘキサン：酢酸エチル = 1 : 1）で精製することによって目的化合物 0.2 g（収率 21%）を淡黄色結晶として得た。

〔実施例 13〕 2-(3-ブロモ-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-プロピル-4(3H)-ピリミジノン（化合物 A-125）の合成



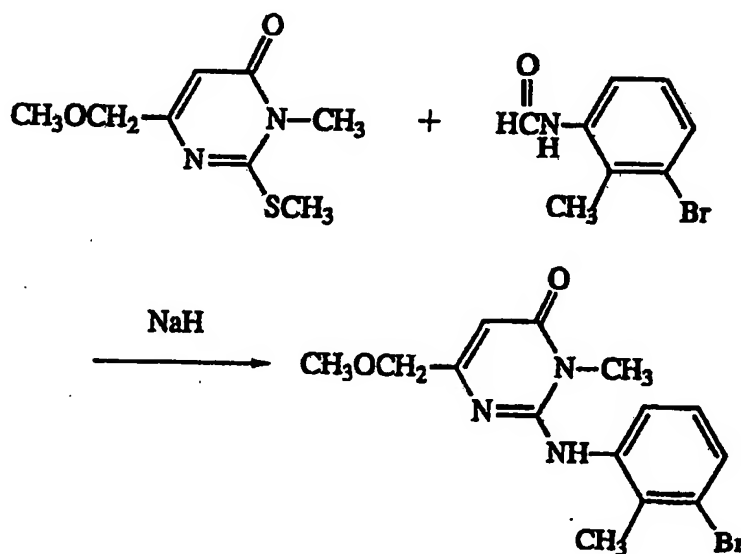
実施例 12 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-*i*-プロピル-4(3H)-ピリミジノン 0.5 g (2.53 mmol) と 3-ブロモ-2-メチルホルムアニリド 0.69 g (2.64 mmol) とを、60%水素化ナトリウム 0.12 g 存在下、N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 中で、4 時間 120℃ で反応させることによって、目的物 0.30 g (収率 31%) を白色結晶として得た。

〔実施例 14〕 6-*t*-ブチル-2-(3-ヨード-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-131) の合成



実施例 12と同様にして、6-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノン0.82g(3.87mmol)と3-ヨード-2-メチルホルムアニリド1g(3.83mmol)とを、60%水素化ナトリウム0.17g存在下、N,N-ジメチルホルムアミド10ml中で、9時間100℃で反応させることによって、目的物0.50g(収率33%)を白色結晶として得た。

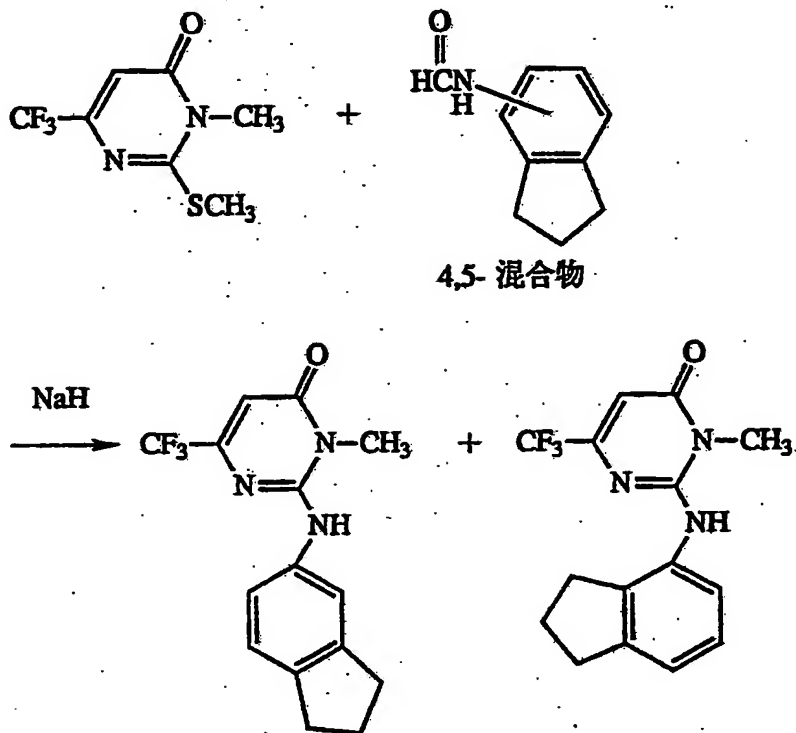
〔実施例 15〕 2-(3-ブロモ-2-メチルフェニル)アミノ-6-メトキシメチル-3-メチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-132)の合成



実施例 12と同様にして、6-メトキシメチル-3-メチル-2-メチルチオ-4(3H)-ピリミジノン0.98g(4.90mmol)と3-ブロモ-2-メチルホルムアニリド1g(4.67mmol)とを、60%水素化ナトリウム0.21g存在下、N,N-ジメチルホルムアミド10ml中で、7時間100℃で反応させることによって、目的物0.86g(収率52%)を白色結晶として得

た。

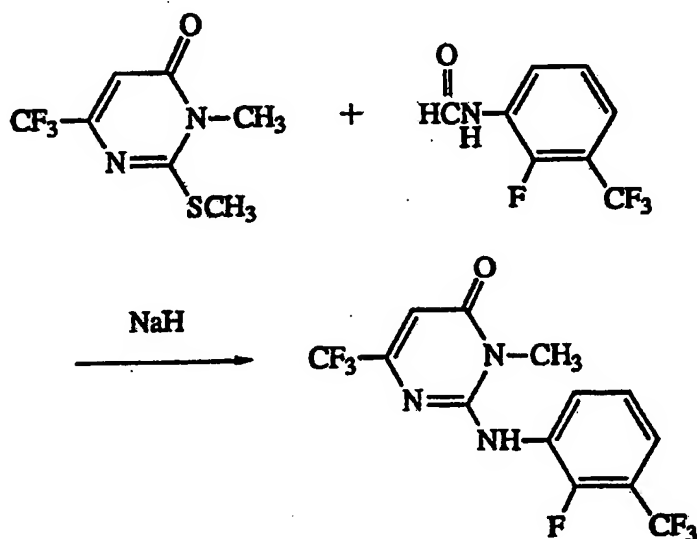
〔実施例16〕 2-(5-インダニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-136)および2-(4-インダニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-137)の合成



実施例1と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン2.24g(10mmol)と4-ホルミルアミノインダンと5-ホルミルアミノインダンの混合物(約1:1)1.6gとを60%水素化ナトリウム0.42g存在下、N,N-ジメチルホルムアミド20ml中で一晩室温で反応させることによって2つの目的化合物の混合物1.9gを白色結晶として得た。この混合物を分取液クロマトグラフィー

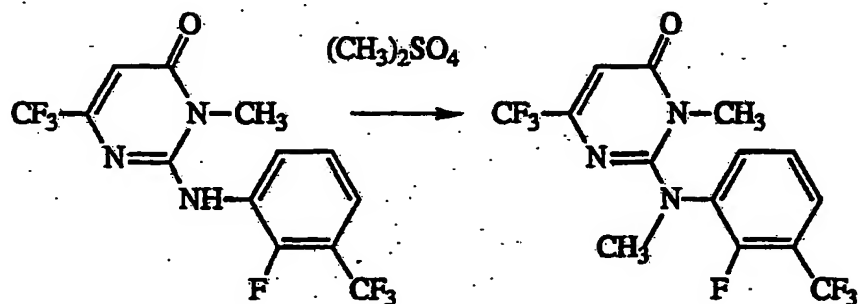
(逆相系；50%アセトニトリル水溶液)で分取することで2-(5-インダニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン0.85gおよび2-(4-インダニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン0.82gをとともに白色結晶として得た。

〔実施例17〕 2-(2-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-102)の合成



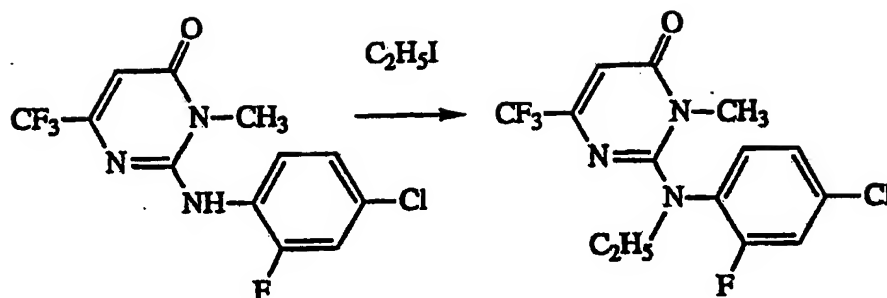
実施例1と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン4.6g(20.5mmol)と2-フルオロ-3-トリフルオロメチルホルムアニリド3.55g(17.1mmol)とを、55%水素化ナトリウム0.83g存在下、N,N-ジメチルホルムアミド35ml中で、30分間100℃で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物1.76g(収率29%)を白色結晶として得た。

【実施例 18】 2-[N-(2-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)-N-メチル]アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物B-7)の合成



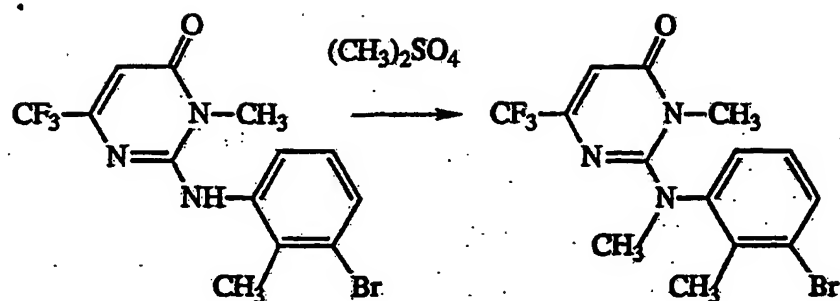
2-(2-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.67 g (1.89 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 3 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.79 g (5.72 mmol) を加えた。その溶液中にジメチル硫酸 0.54 ml (5.71 mmol) を滴下した後、室温で7日間反応させた。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水そして飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下除去し粗生成物を得た。この粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー(展開溶媒 n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することによって目的化合物 0.20 g (収率 29%) を白色結晶として得た。

【実施例 19】 2-[N-エチル-N-(4-クロロ-2-フルオロフェニル)]アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物B-2)の合成



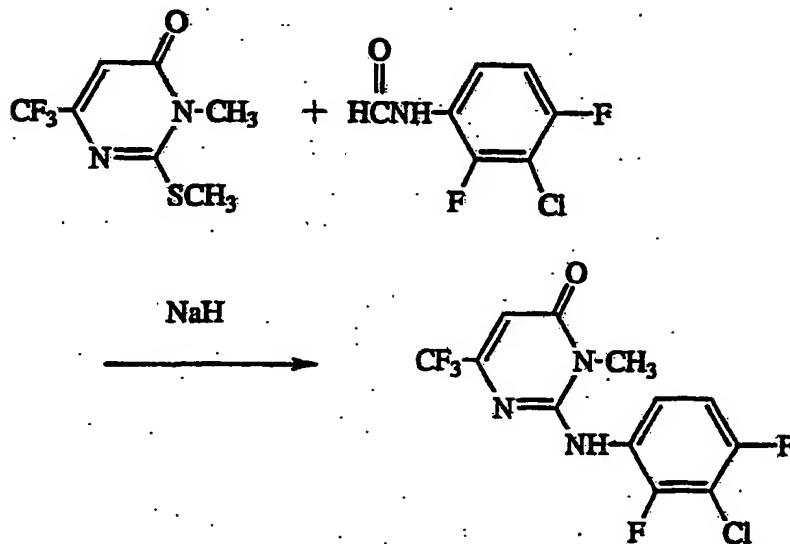
2 - (4 - クロロ - 2 - フルオロフェニル) アミノ - 3 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 4 (3 H) - ピリミジノン 0.5 g (1.56 mmol) を N, N - ジメチルホルムアミド 5 ml に溶解し、55% 水素化ナトリウム 0.08 g を加えた。5℃以下で、その溶液中にヨウ化エチル 0.27 g (1.73 mmol) を滴下した後、70℃で6時間反応させた。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を水そして飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧下除去し粗生成物を得た。この粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー (展開溶媒 n - ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1) で精製することによって目的化合物 0.3 g (収率 55%) を粘性オイルとして得た。

〔実施例 20〕 2 - [N - (3 - ブロモ - 2 - メチルフェニル) - N - メチル] アミノ - 3 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 4 (3 H) - ピリミジノン (化合物 B - 6) の合成



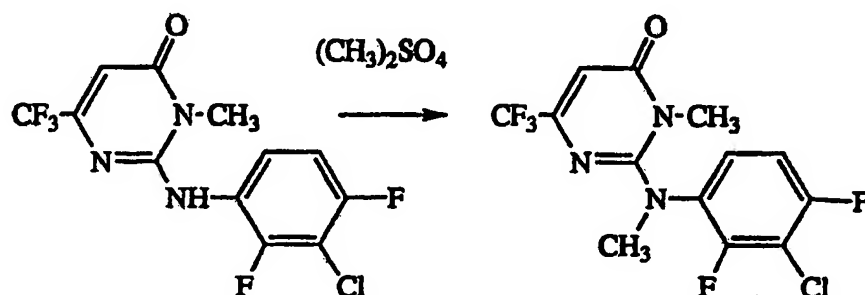
実施例 18と同様にして、2-(3-ブロモ-2-メチルフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.60 g (1.66 mmol) とジメチル硫酸 0.47 ml (4.97 mmol) とを、炭酸カリウム 0.69 g (4.97 mmol) 存在下、N,N-ジメチルホルムアミド 3 ml 中で、室温で 4 日間反応させることによって、目的化合物 0.43 g (収率 69%) を黄色オイルとして得た。

〔実施例 21〕 2-(3-クロロ-2,4-ジフルオロフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 A-164) の合成



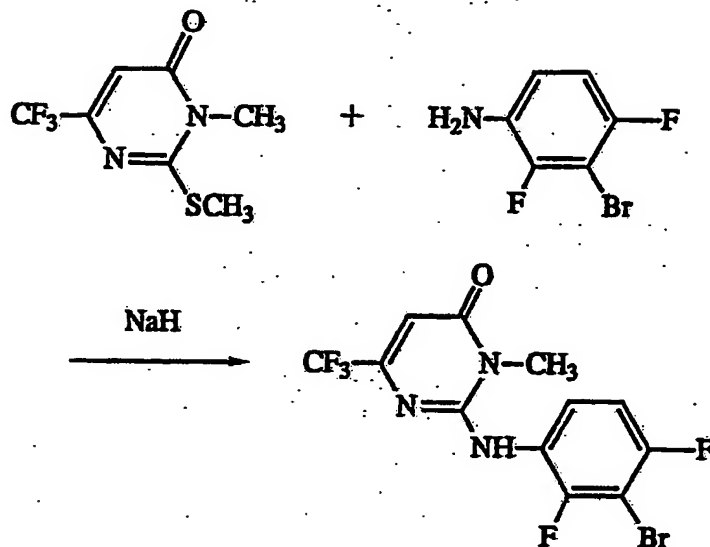
実施例 1 と同様にして、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 1.29 g (5.76 mmol) と 3-クロロ-2,4-ジフルオロホルムアニリド 1 g (5.22 mmol) を、60%水素化ナトリウム 0.23 g 存在下、N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 中で、20 分間 80℃ で加熱後、室温で一晩反応させることによって、目的化合物 0.56 g (収率 32%) を白色結晶として得た。

〔実施例 22〕 2-[N-(3-クロロ-2,4-ジフルオロフェニル)-N-メチル]アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン (化合物 B-26) の合成



実施例 18 と同様にして、2-(3-クロロ-2,4-ジフルオロフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン 0.45 g (1.33 mmol) とジメチル硫酸 1.26 ml (13.3 mmol) とを、炭酸カリウム 1.84 g (13.3 mmol) 存在下、N,N-ジメチルホルムアミド 4 ml 中で、室温で 6 日間反応させることによって、目的化合物 0.26 g (収率 55%) を透明オイルとして得た。その後、室温で固化し、白色結晶を得た。

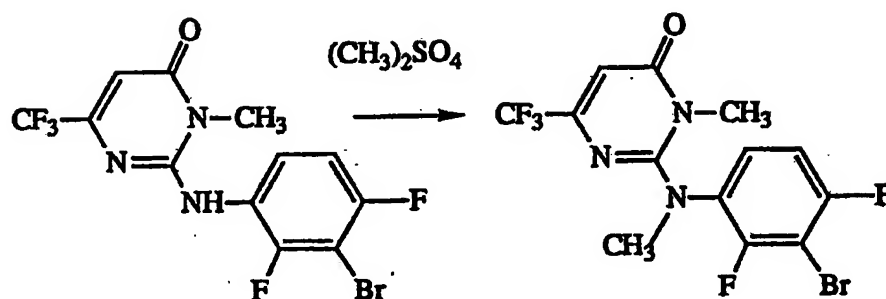
〔実施例23〕 2-(3-ブロモ-2,4-ジフルオロフェニル)アミノ-3-メチル-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン(化合物A-177)の合成



3-ブロモ-2,4-ジフルオロアニリン0.53g(2.25mmol)とN,N-ジメチルホルムアミド10mlの溶液中に、60%水素化ナトリウム0.15gを加え、室温で20分間攪拌した後、3-メチル-2-メチルチオ-6-トリフルオロメチル-4(3H)-ピリミジノン0.8g(3.57mmol)を加え、80℃で4時間反応させた。反応終了後、氷水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和炭酸水素ナトリウム水そして飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下除去し、粗生成物を得た。この粗生成物をヘキサンで結晶化、洗浄することによって、目的化合物0.77g(収率89%)を白色結晶として得た。

〔実施例24〕 2-[N-(3-ブロモ-2,4-ジフルオロ

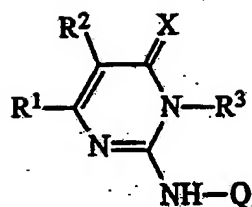
フェニル) - N - メチル] アミノ - 3 - メチル - 6 - トリフルオロ
メチル - 4 (3 H) - ピリミジノン (化合物 B - 37) の合成



実施例 18 と同様にして、2 - (3 - ブロモ - 2, 4 - ジフルオ
ロフェニル) アミノ - 3 - メチル - 6 - トリフルオロメチル - 4
(3 H) - ピリミジノン 0.44 g (1.15 mmol) とジメチル
硫酸 1.62 ml (17.1 mmol) とを、炭酸カリウム 2.37 g
(17.1 mmol) 存在下、N, N - ジメチルホルムアミド 5 ml 中
で、室温で 4 日間反応させることによって、目的化合物 0.26 g
(収率 57%) を白色結晶として得た。

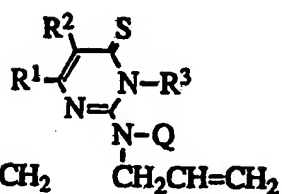
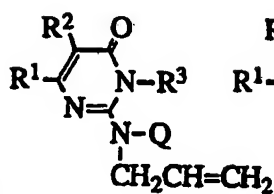
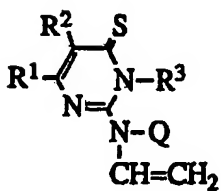
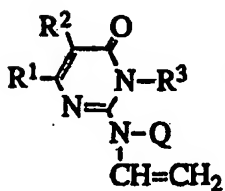
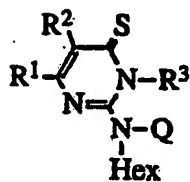
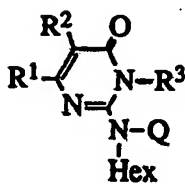
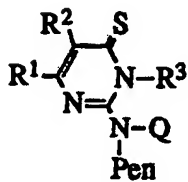
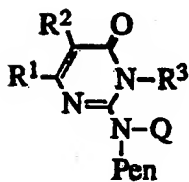
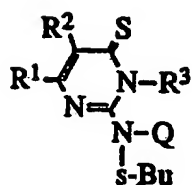
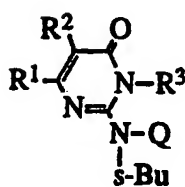
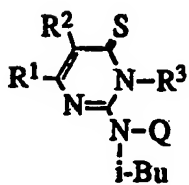
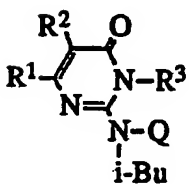
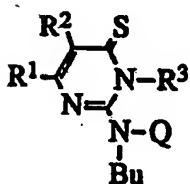
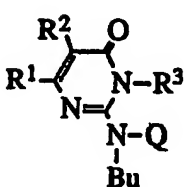
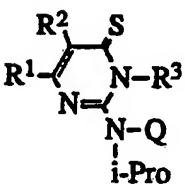
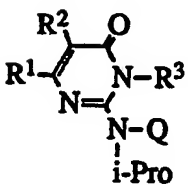
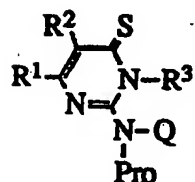
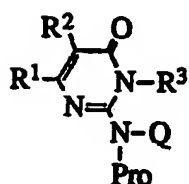
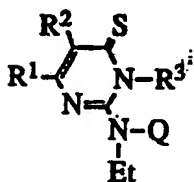
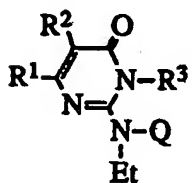
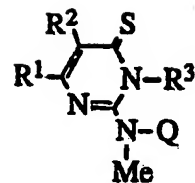
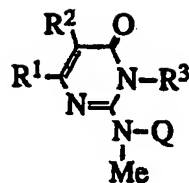
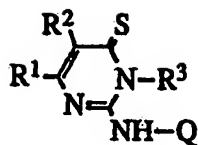
前記スキームあるいは実施例に準じて合成した本発明化合物を前
記実施例で合成した化合物も含めて、構造式を第 1 - A 表および第
1 - B 表に、物性を第 2 表に示す。

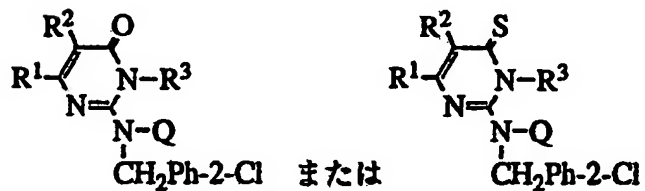
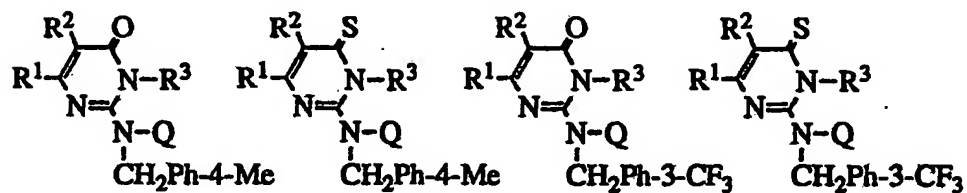
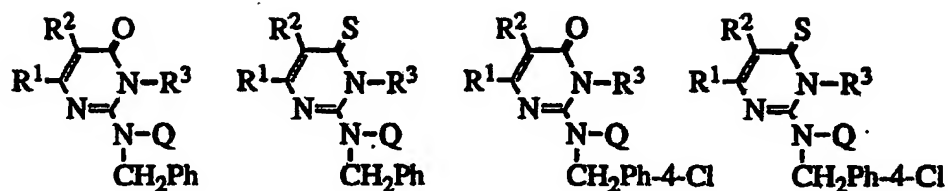
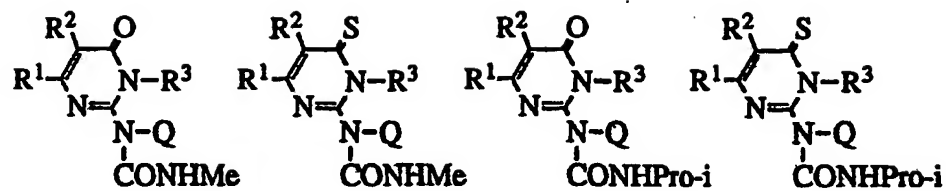
[第1-A表]



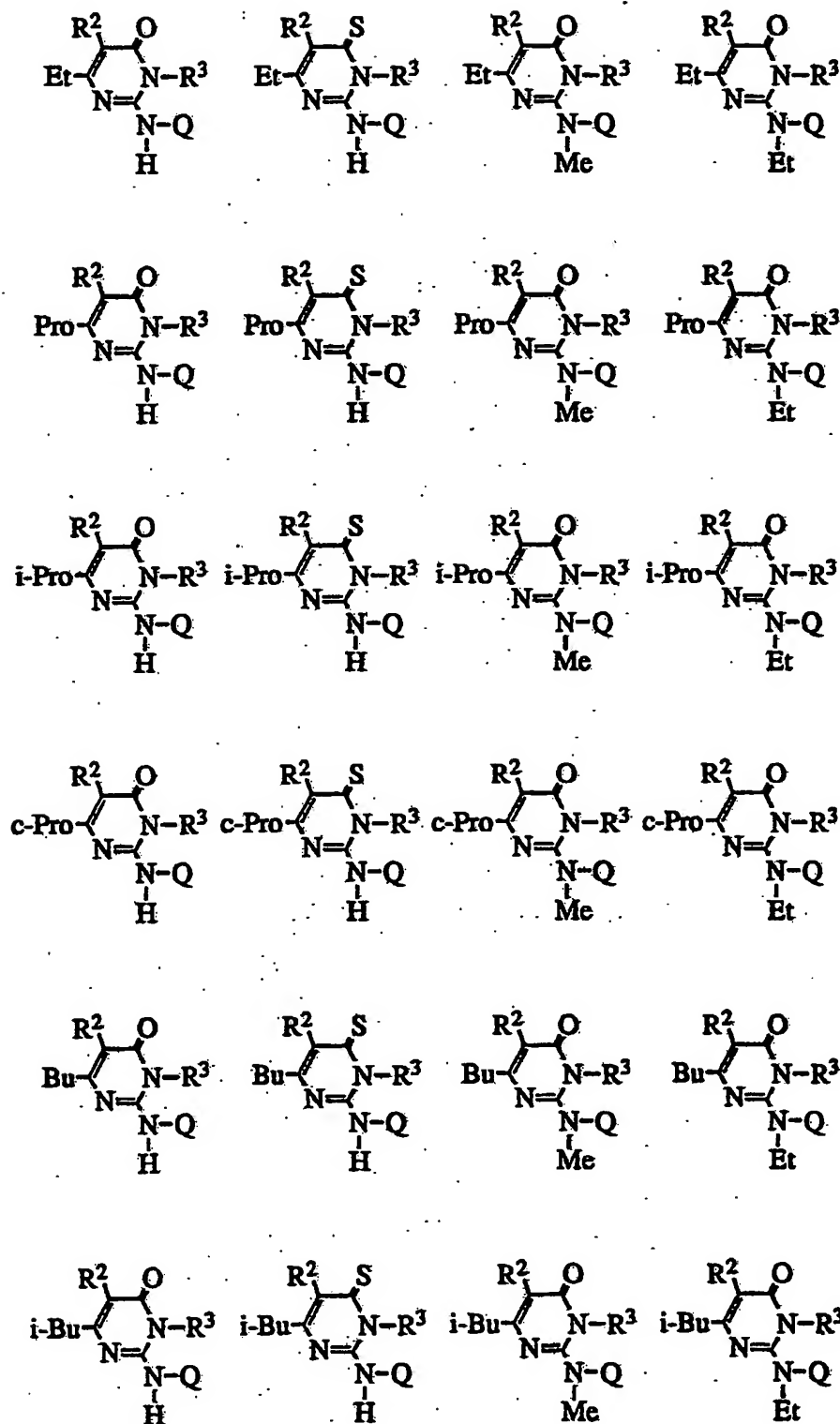
化合物No.	R ¹	R ²	R ³	X	Q
A-1	CF ₃	H	Me	O	2-F-4-Cl-Ph
A-2	CF ₃	H	Me	O	4-Cl-Ph
A-3	CF ₃	H	Et	O	2-F-4-Cl-Ph
A-4	CF ₃	H	Me	O	3-Cl-Ph
A-5	CF ₃	H	Me	O	2-Me-Ph
A-6	CF ₃	H	Me	O	3-Me-Ph
A-7	CF ₃	H	Me	O	4-Me-Ph
A-8	CF ₃	H	Me	O	2-OMe-Ph
A-9	CF ₃	H	Me	O	3-OMe-Ph
A-10	CF ₃	H	Me	O	4-OMe-Ph
A-11	CF ₃	H	Me	O	2-Cl-Ph
A-12	CF ₃	H	Me	O	2-CF ₃ -Ph
A-13	CF ₃	H	Me	O	3-CF ₃ -Ph
A-14	CF ₃	H	Me	O	2-F-Ph
A-15	CF ₃	H	Me	O	4-CF ₃ -Ph
A-16	CF ₃	H	Me	O	2,6-Cl ₂ -Ph
A-17	CF ₃	H	Me	O	2,6-Me ₂ -Ph
A-18	CF ₃	H	Me	O	2-Et-Ph
A-19	CF ₃	H	Me	O	2-Br-Ph
A-20	CF ₃	H	Me	O	2-I-Ph
A-21	CF ₃	Cl	Me	O	2-F-4-Cl-Ph

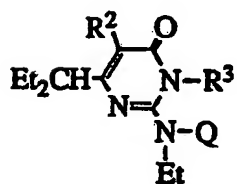
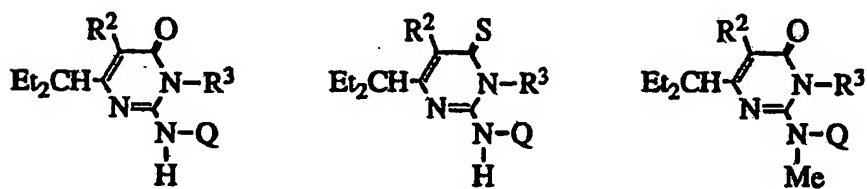
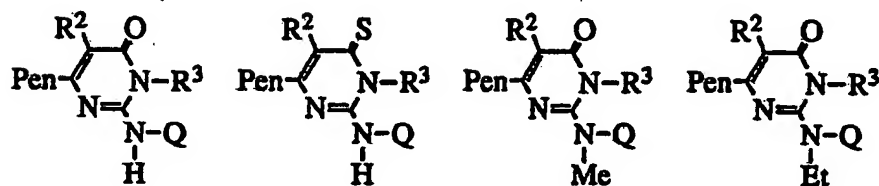
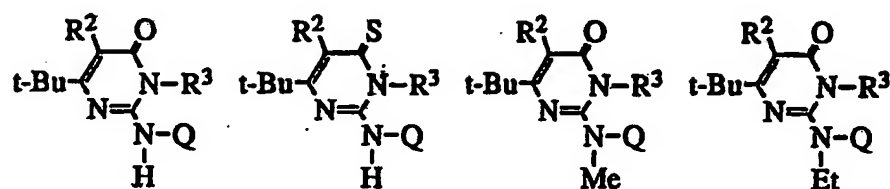
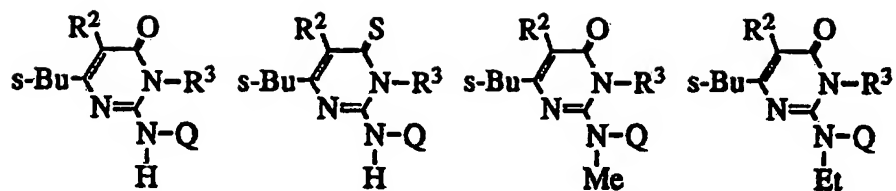
[第3-1表]

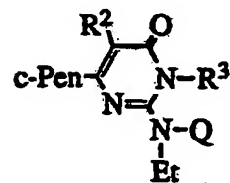
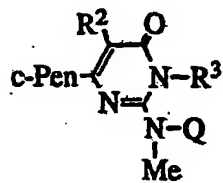
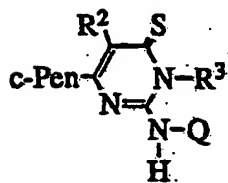
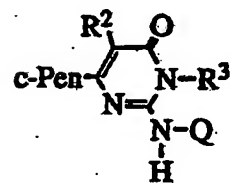
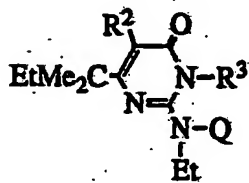
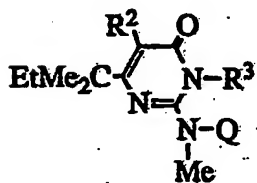
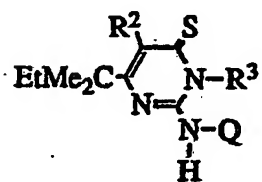
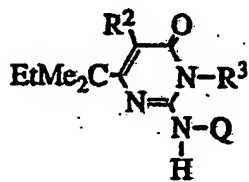
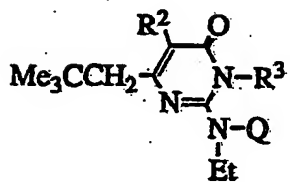
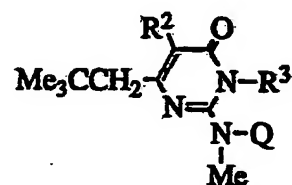
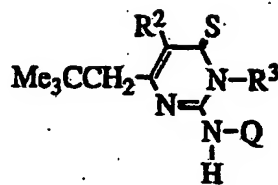
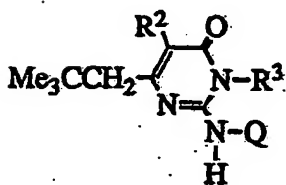
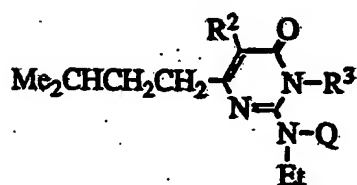
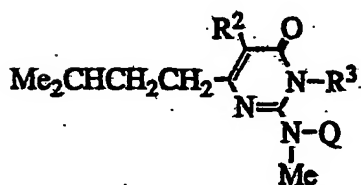
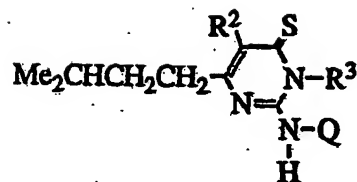
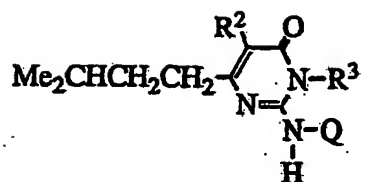


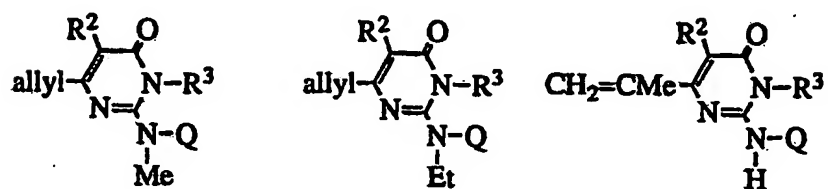
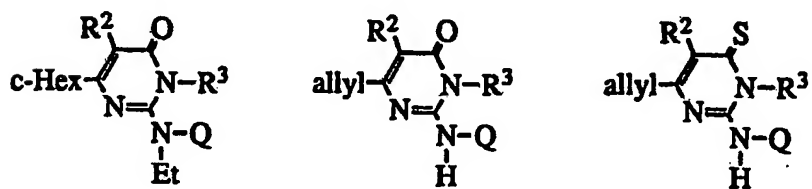
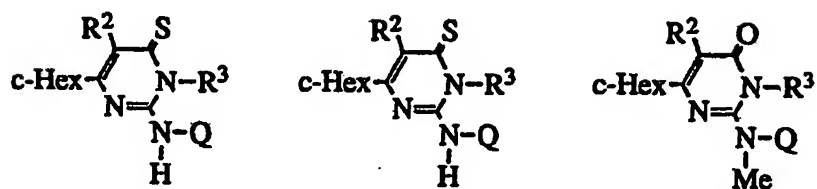
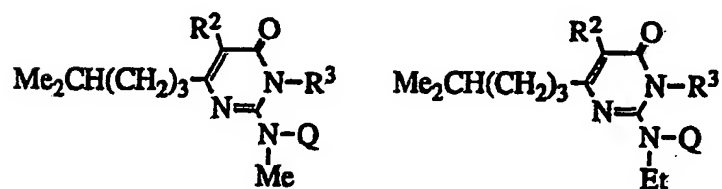
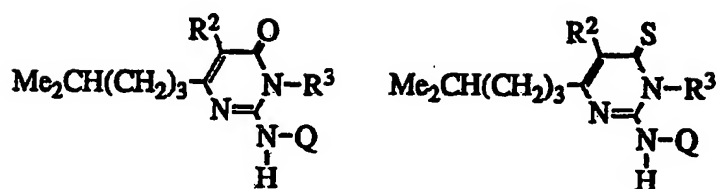
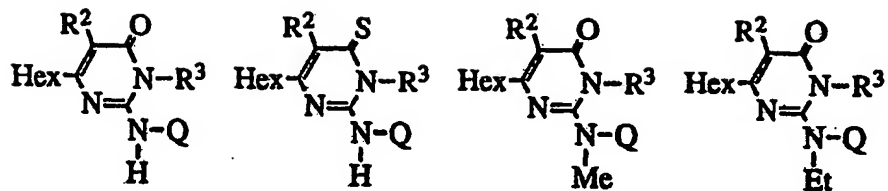


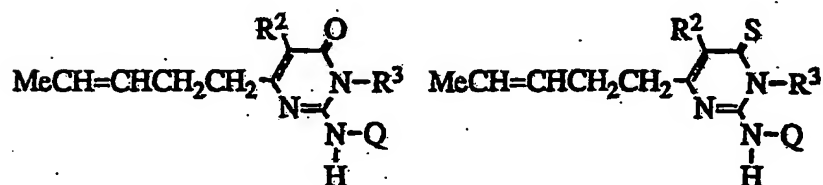
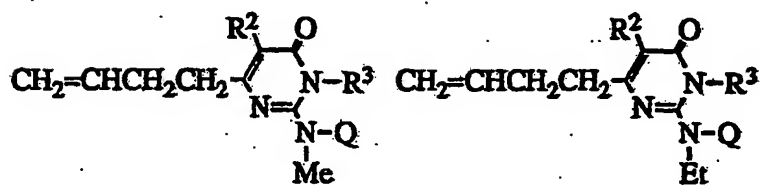
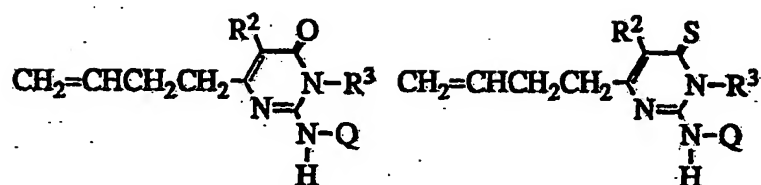
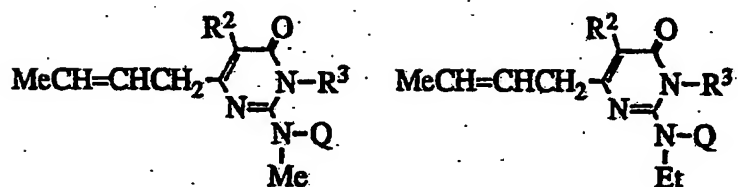
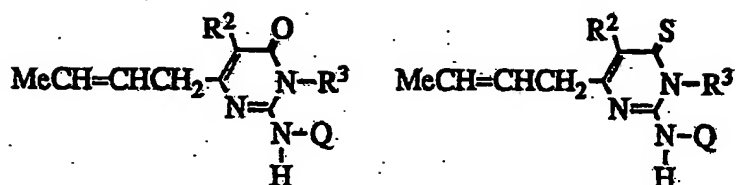
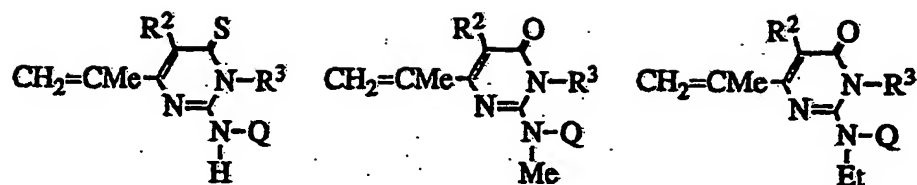
[第3-2表]

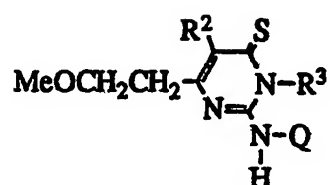
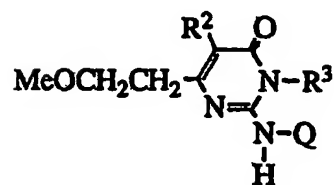
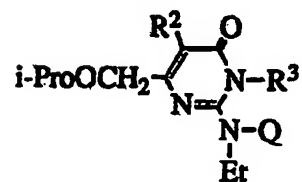
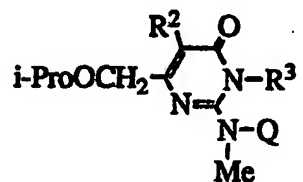
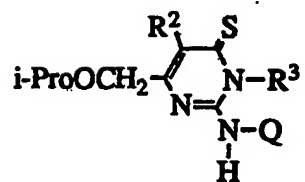
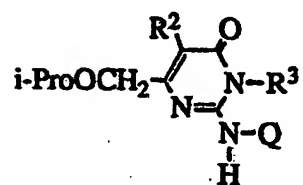
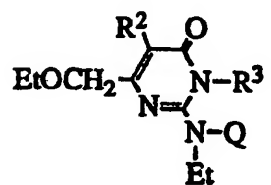
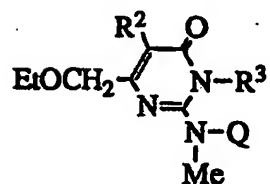
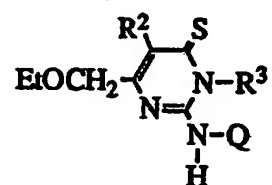
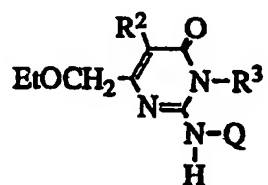
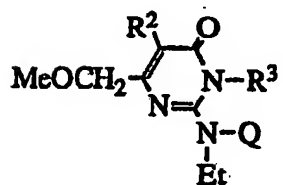
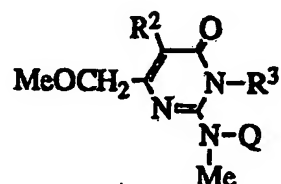
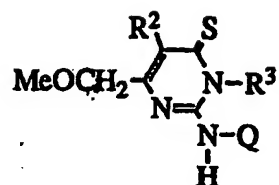
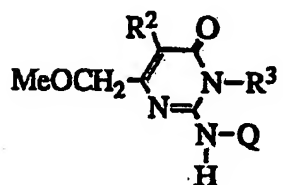
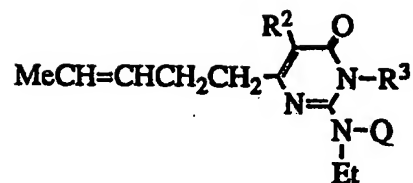
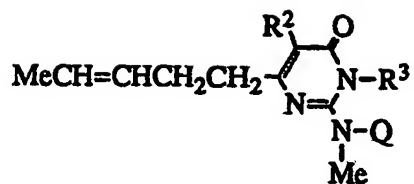


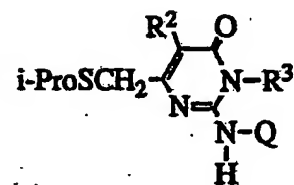
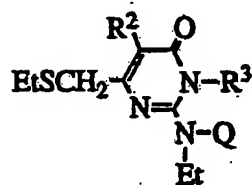
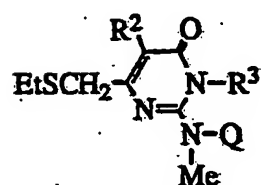
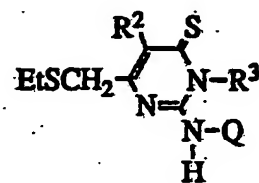
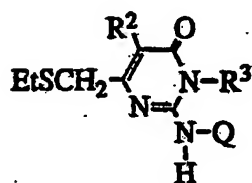
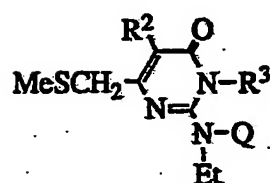
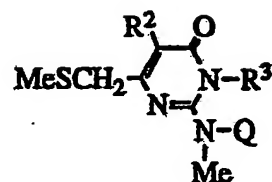
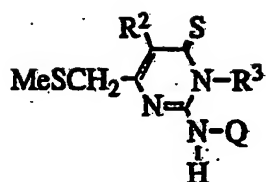
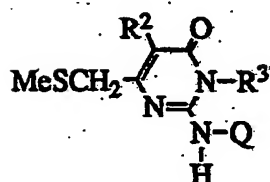
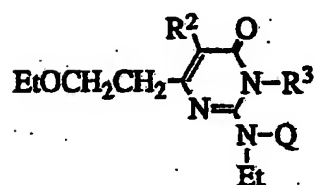
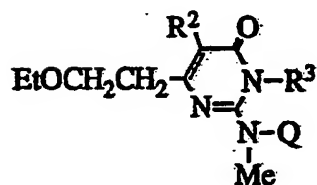
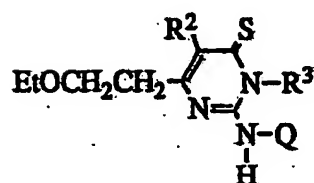
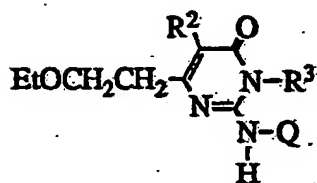
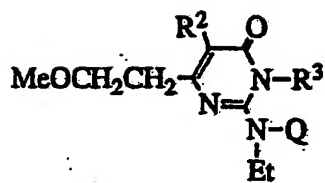
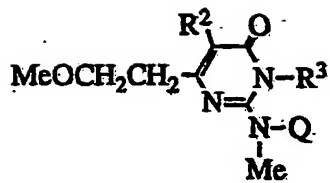


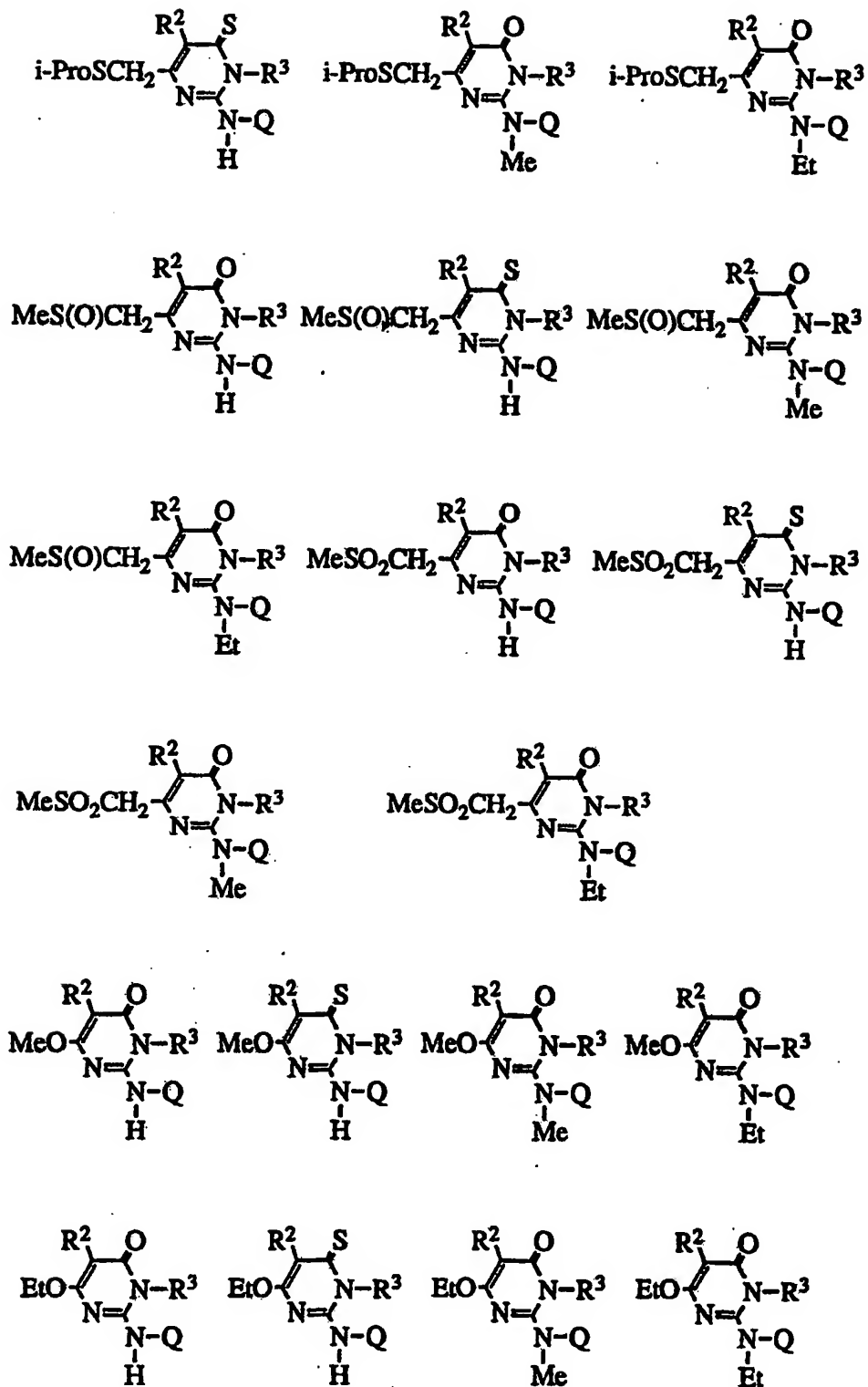


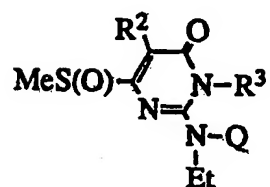
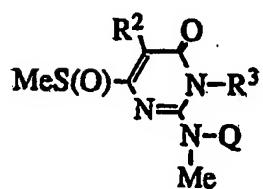
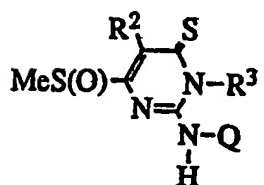
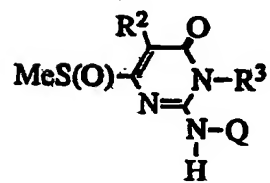
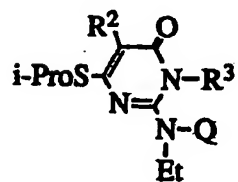
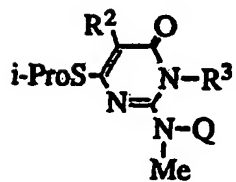
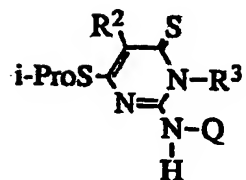
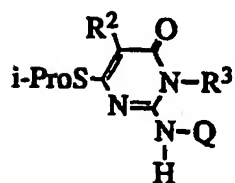
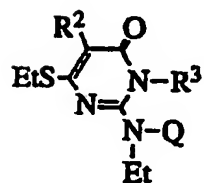
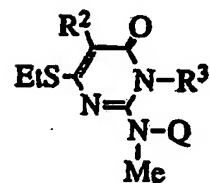
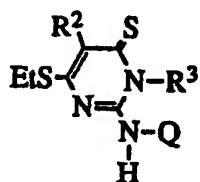
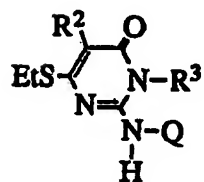
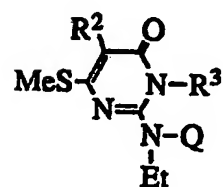
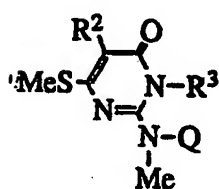
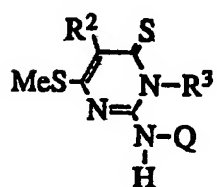
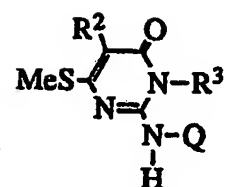
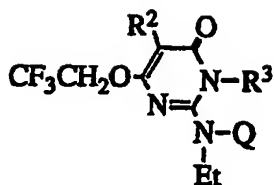
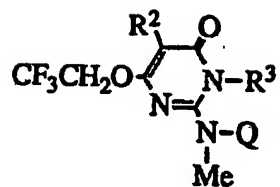


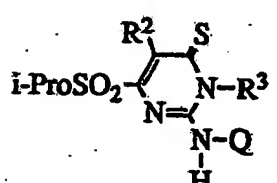
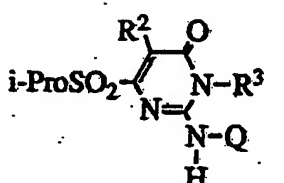
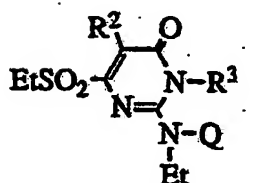
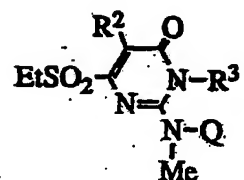
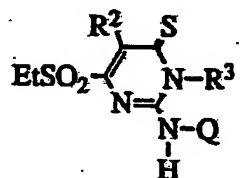
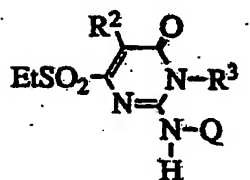
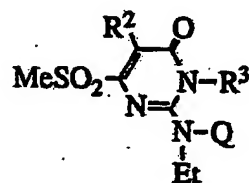
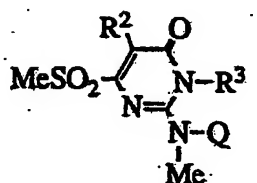
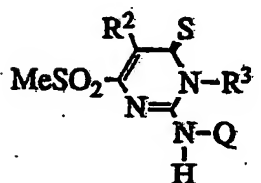
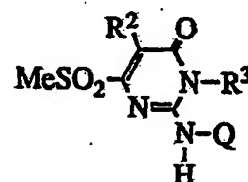
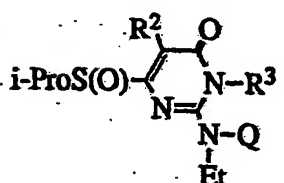
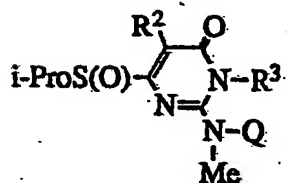
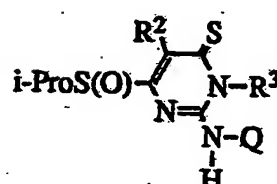
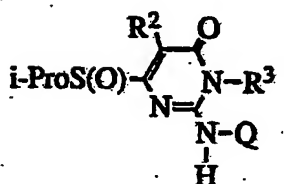
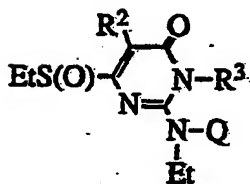
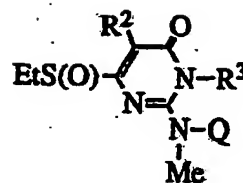
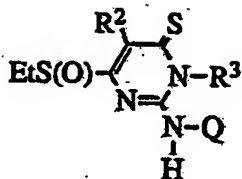
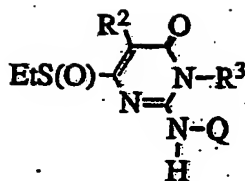


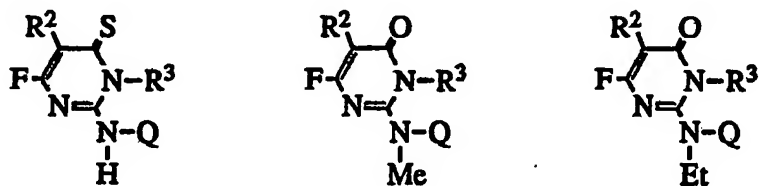
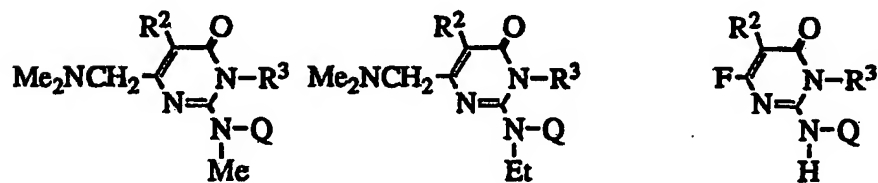
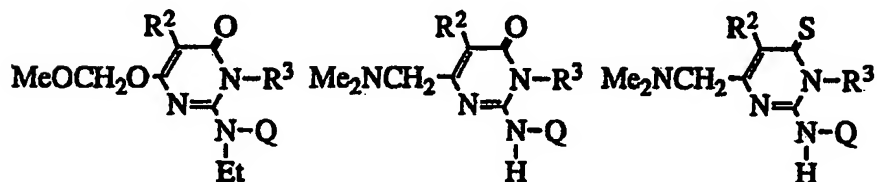
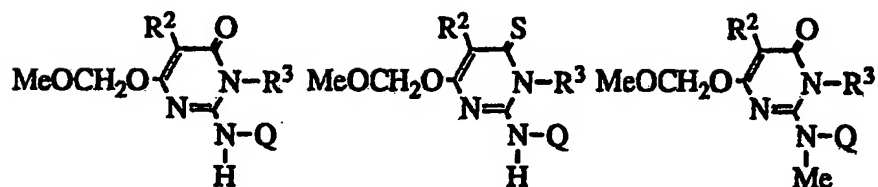
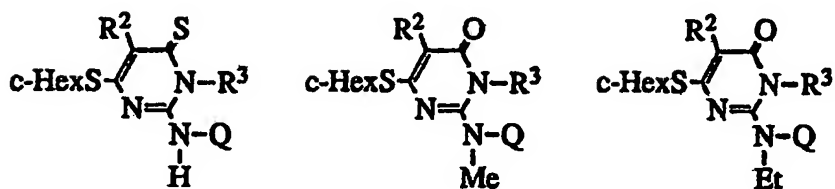
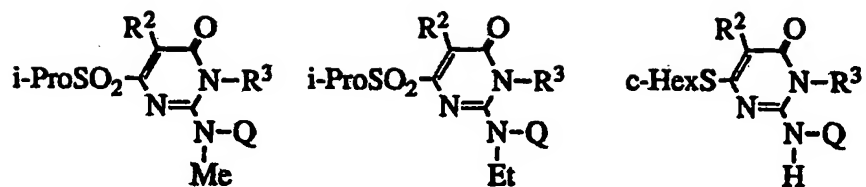


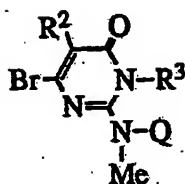
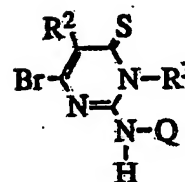
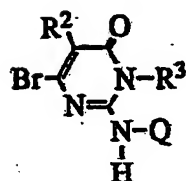
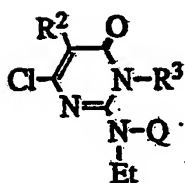
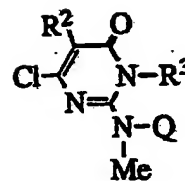
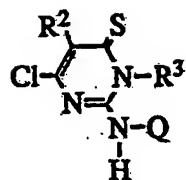
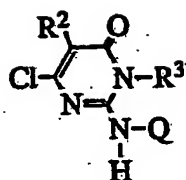




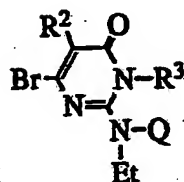


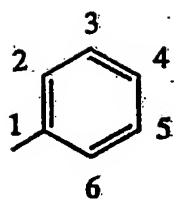




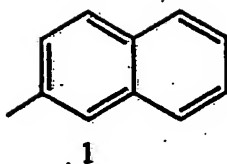


または

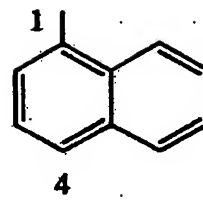




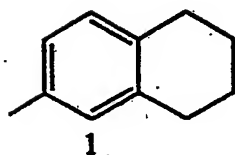
Q1



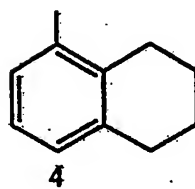
Q2



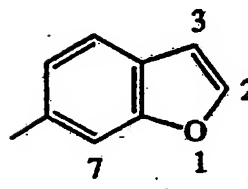
Q3



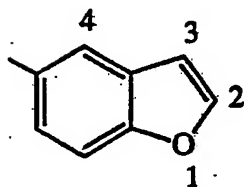
Q4



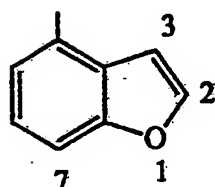
Q5



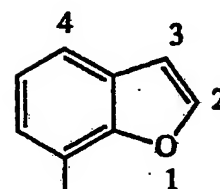
Q6



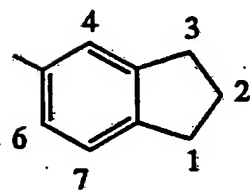
Q7



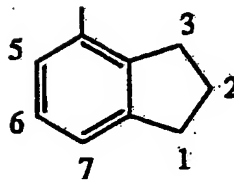
Q8



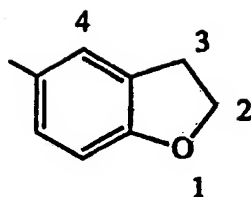
Q9



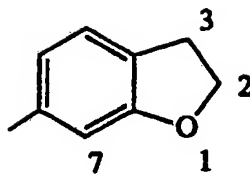
Q10



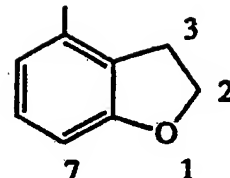
Q11



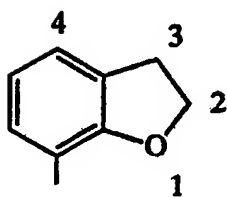
Q12



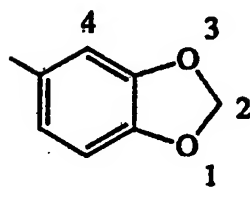
Q13



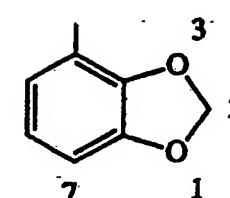
Q14



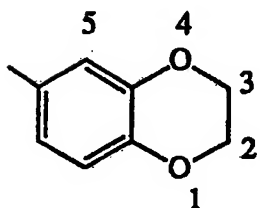
Q15



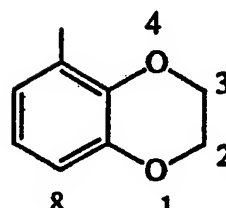
Q16



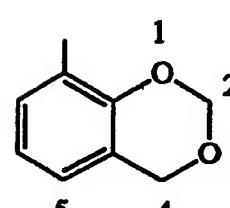
Q17



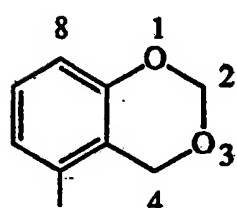
Q18



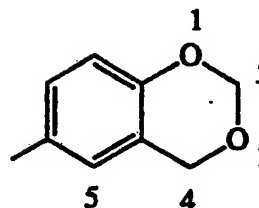
Q19



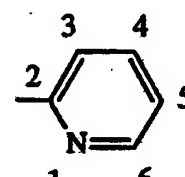
Q20



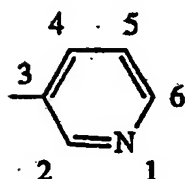
Q21



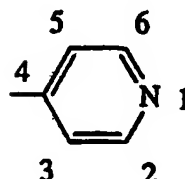
Q22



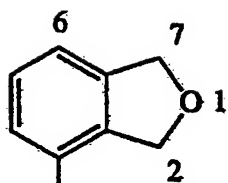
Q23



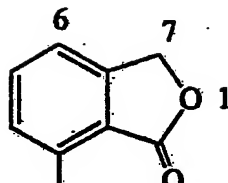
Q24



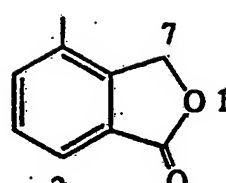
Q25



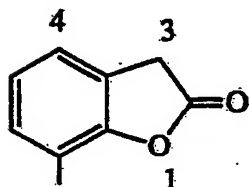
Q26



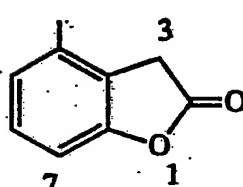
Q27



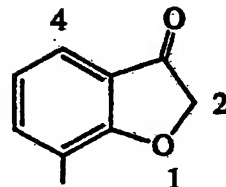
Q28



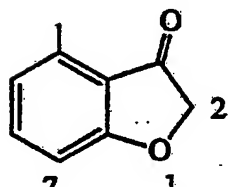
Q29



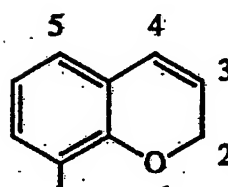
Q30



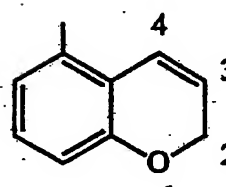
Q31



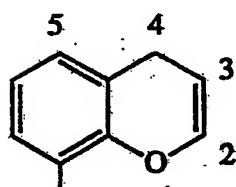
Q32



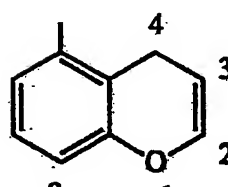
Q33



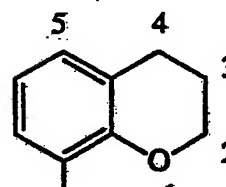
Q34



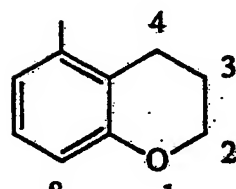
Q35



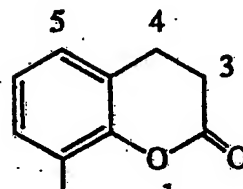
Q36



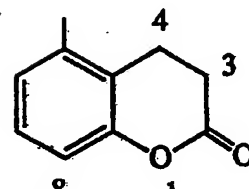
Q37



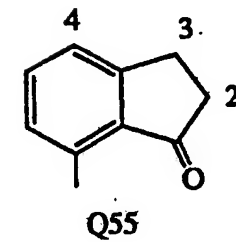
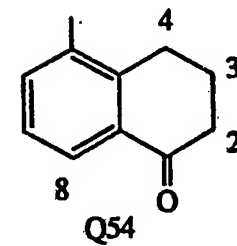
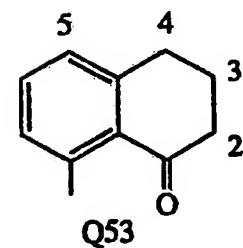
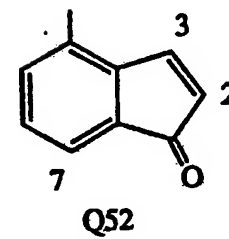
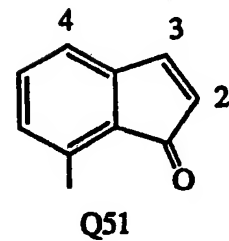
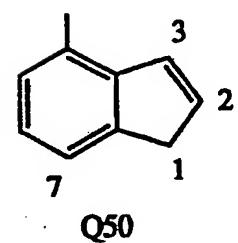
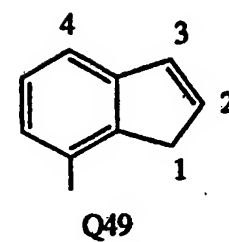
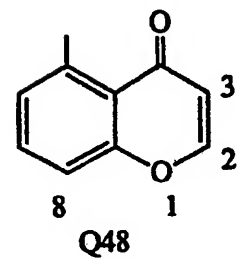
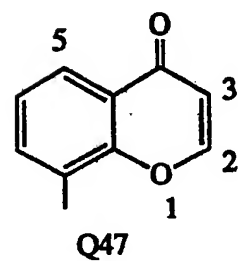
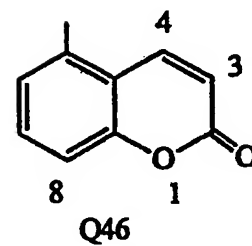
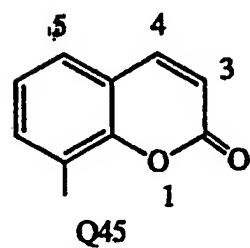
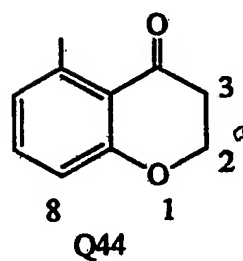
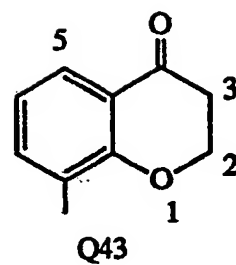
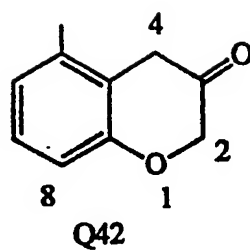
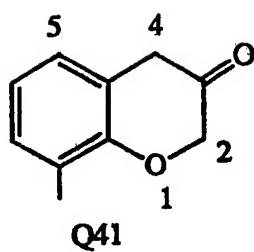
Q38

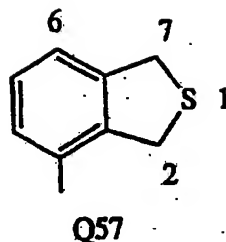
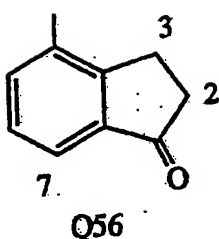


Q39



Q40





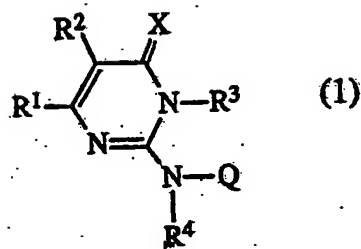
本発明化合物を除草剤もしくは植物生長調節剤として施用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ベントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン等の固体担体あるいは水、アルコール類（イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、エーテル類（アニソール類）、ケトン類（シクロヘキサノン、イソホロン類）、エステル類（酢酸ブチル等）、酸アミド類（N-メチルピロリドン等）またはハロゲン化炭化水素類（クロルベンゼン等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により界面活性剤、乳化剤、分散剤、浸透剤、展着剤、増粘剤、凍結防止剤、固結防止剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、ドライフロアブル剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

また、本発明化合物は必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤などと混合施用しても良い。

特に、他の除草剤と混合施用することにより、施用薬量の減少による低コスト化、混合薬剤の相乗作用による殺草スペクトラムの拡大や、より高い殺草効果が期待できる。この際、同時に複数の公知

請求の範囲

1. 式(1)



〔式中、R¹ はC₁～C₄ハロアルキル基、C₂～C₆アルキル基、C₃～C₇シクロアルキル基、C₂～C₆アルケニル基、C₁～C₆ハロアルキルオキシ基、C₁～C₆アルコキシ基、C₃～C₇シクロアルキルオキシ基、C₃～C₆アルケニルオキシ基、C₁～C₆ハロアルキルチオ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₃～C₇シクロアルキルチオ基、C₃～C₆アルケニルチオ基、C₁～C₆ハロアルキルスルフィニル基、C₁～C₆アルキルスルフィニル基、C₃～C₇シクロアルキルスルフィニル基、C₃～C₆アルケニルスルフィニル基、C₁～C₆ハロアルキルスルホニル基、C₁～C₆アルキルスルホニル基、C₃～C₇シクロアルキルスルホニル基、C₃～C₆アルケニルスルホニル基、C₁～C₄アルコキシ(C₁～C₄)アルキル基、C₁～C₄アルキルチオ(C₁～C₄)アルキル基、C₁～C₄アルコキシ(C₁～C₄)アルコキシ基、C₁～C₄アルキルスルフィニル(C₁～C₄)アルキル基、C₁～C₄アルキルスルホニル(C₁～C₄)アルキル基、C₁～C₄アルキルアミノ(C₁～C₄)アルキル基、C₃～C₇シクロアルキル(C₁～C₄)アルキル基、ジメチルアミノ(C₁

エトキシメチル基、i-プロポキシメチル基、2-メトキシエチル基または2-エトキシエチル基である請求項4の化合物。

6. R^2 が、水素原子またはメチル基である請求項1の化合物。

7. R^3 が $C_1 \sim C_6$ アルキル基またはアミノ基である請求項1の化合物。

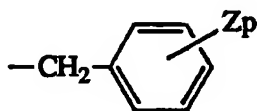
8. R^3 が、メチル基またはエチル基である請求項7の化合物。

9. R^4 が、水素原子である請求項1の化合物。

10. R^4 が、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基である請求項1の化合物。

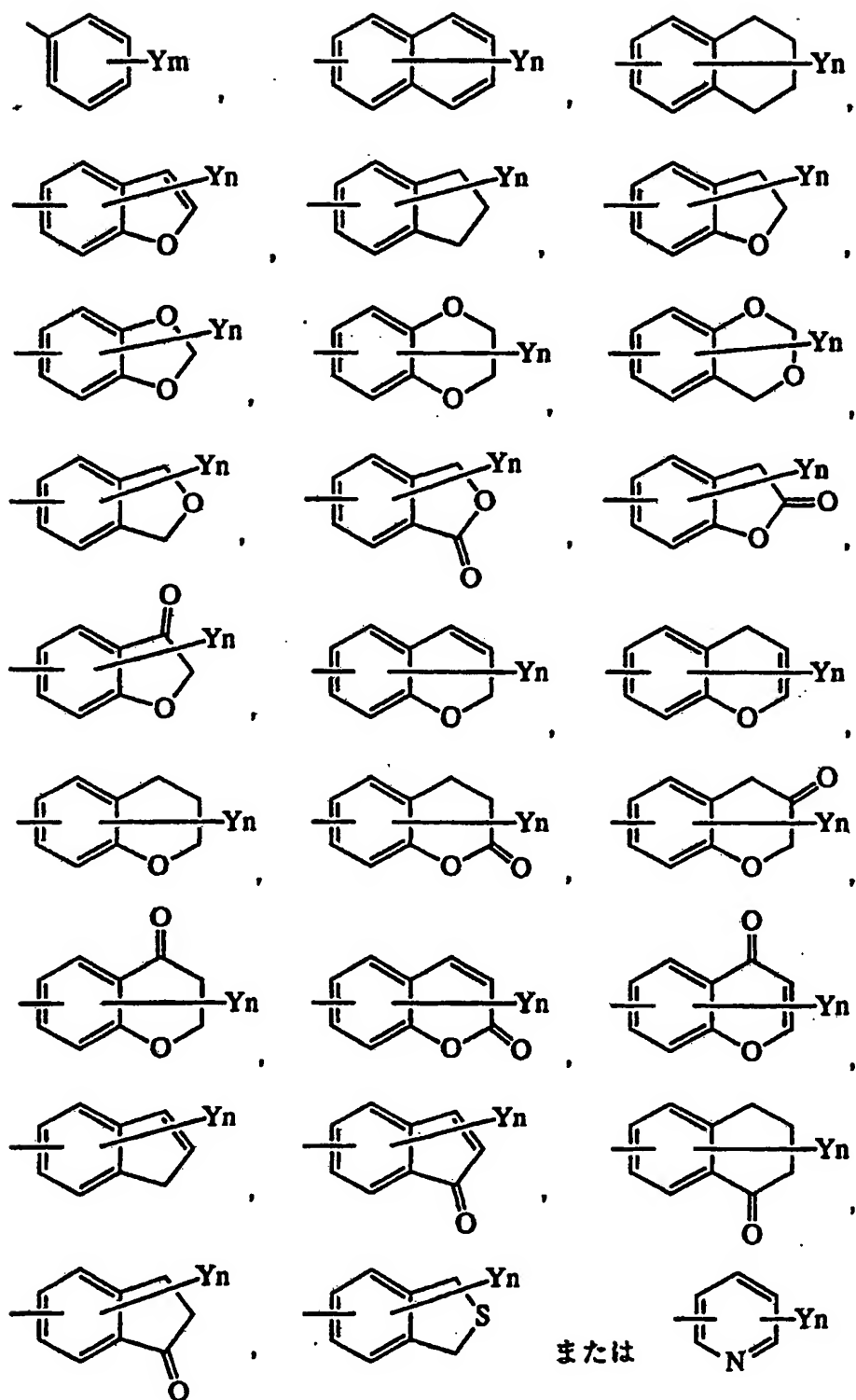
11. R^4 が、メチル基またはエチル基である請求項10の化合物。

12. R^4 の置換されていてもよいベンジル基が、



(式中、Zはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、pは0から3の整数を表す。ただし、pが2もしくは3の場合Zは同一でも異なってもよい。) で表わされる基である請求項1の化合物。

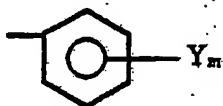
13. R^4 が、ベンジル基、o-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、p-クロロベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メ



(式中、Yはハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基、 $C_3 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_6$ アルケニルオキシ基、 $C_3 \sim C_6$ アルキニルオキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルコキシ基、ヒドロキシカルボニル($C_1 \sim C_4$)アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル($C_1 \sim C_4$)アルキル基、ヒドロキシカルボニル($C_1 \sim C_4$)アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル($C_1 \sim C_4$)アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニルアミノ基、チオール基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基または水酸基を表し、mは1から5の整数を表し、nは0から3の整数を表す。ただし、mが2から5の整数の場合、またはnが2もしくは3の場合Yは同一でも異なってもよい。)を表す。]

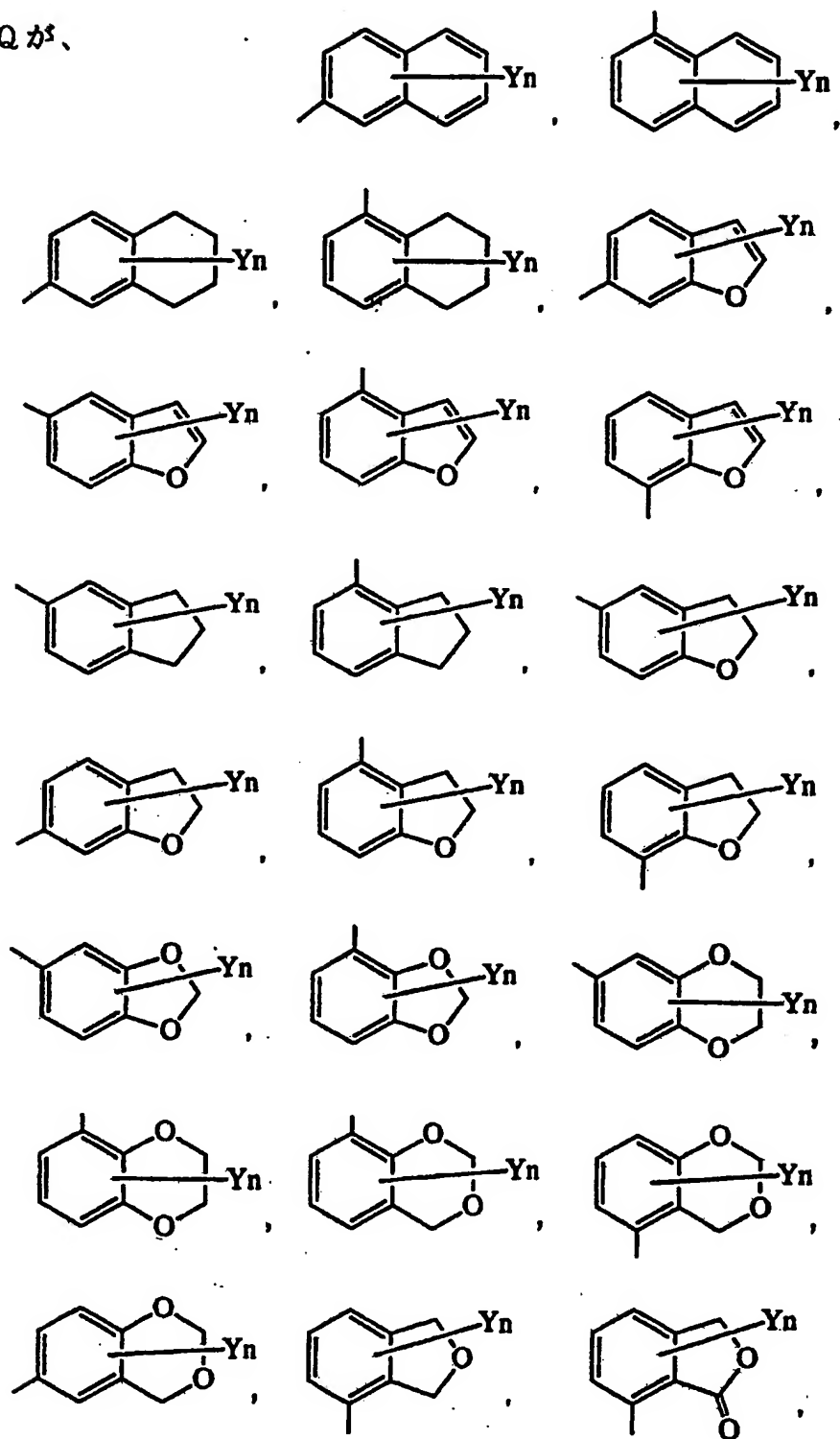
で表される請求項1の化合物。

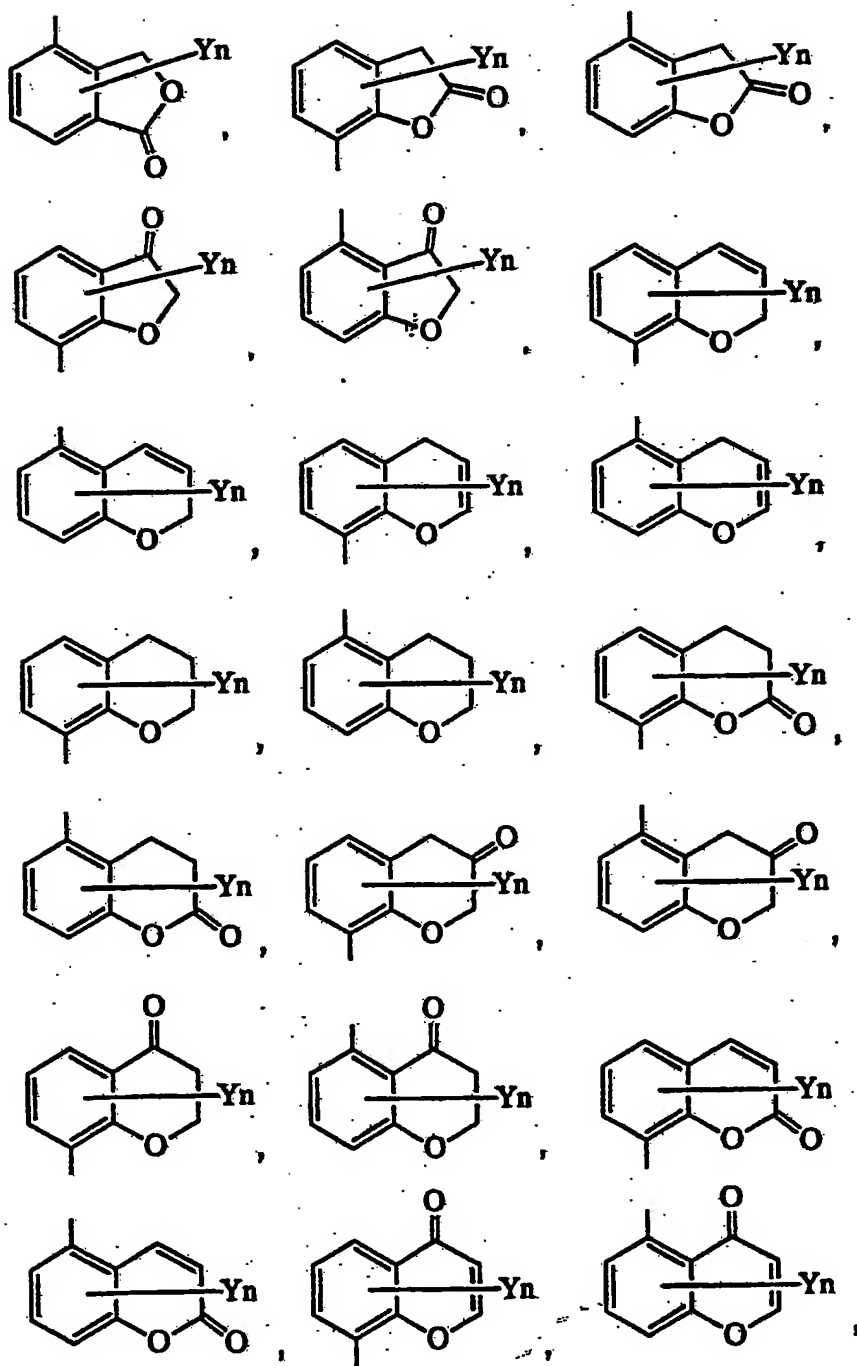
17. Qが、

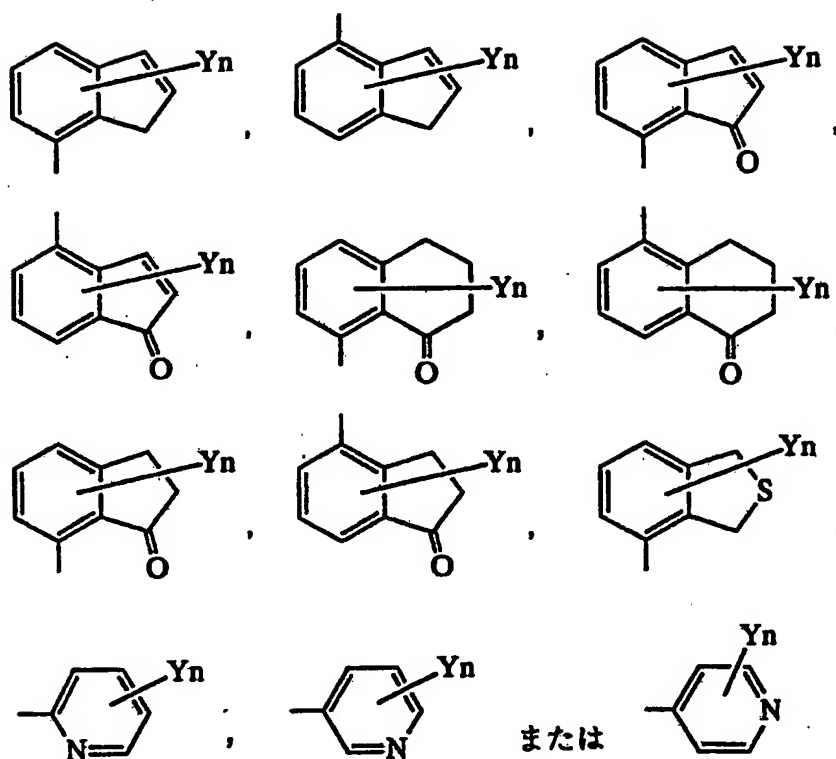


(式中、Y および m は前記と同じ) で表わされる請求項 1 の化合物。

18. Q が、







(式中、Yおよびnは前記と同じ)で表わされる請求項1の化合物。

19. 置換基Yが、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、エトキシメチル基、2-エトキシエチル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリクロロメチル基、トリ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07D239/46, C07D239/47

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C07D239/46, C07D239/47

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 59-106472 (Montegison S.p.A.), June 20, 1984 (20. 06. 84), Claim & GB, A, 2130214	1-22
A	JP, A, 4-21680 (Agrokanesho K.K.), January 24, 1992 (24. 01. 92), Claim (Family: none)	1-22
A	JP, A, 3-127780 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), May 30, 1991 (30. 05. 91), Claim (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 22, 1993 (22. 06. 93)

Date of mailing of the international search report

July 13, 1993 (13. 07. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D239/46, C07D239/47		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D239/46, C07D239/47		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 59-106472 (モンテディソン・エッセ・ビ・ア) 20. 6月. 1984 (20. 06. 84) 特許請求の範囲 & GB, A, 2130214	1-22
A	JP, A, 4-21680 (アグロカネショウ株式会社) 24. 1月. 1992 (24. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP, A, 3-127780 (クミアイ化学工業株式会社、イハラ	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22. 06. 93		国際調査報告の発送日 3.07.93
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 内 藤 伸 一 ⑨ 電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き)。 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>ケミカル工業株式会社) 30. 5月. 1991 (30. 05. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</p>	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.